

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11239730 A**(43) Date of publication of application: **07.09.99**

(51) Int. Cl.

B01J 31/02
C07B 41/08
C07B 43/02
C07C205/55
C07C231/02
C07C233/06
C07C233/58
C07C265/10
C07C271/24

(21) Application number: **10003161**(22) Date of filing: **09.01.98**

(30) Priority: **14.01.97 JP 09 4439**
17.02.97 JP 09 32440
04.08.97 JP 09209430
22.12.97 JP 09353398

(71) Applicant: **DAICEL CHEM IND LTD ISHII YASUTAKA**

(72) Inventor: **NAKANO TATSUYA**
SAKAGUCHI SATOSHI
ISHII YASUTAKA

(54) **CATALYST FOR NITRATION OR
 CARBOXYLATION, METHOD OF NITRATION OR
 CARBOXYLATION USING SAME, AND
 ADAMANTANE DERIVATIVE**

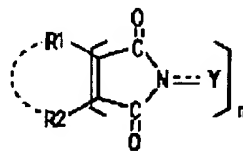
cycle.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To nitrate or carboxylate a substrate efficiently even in relatively mild conditions.

SOLUTION: At least one functional group selected from a nitro group and a carboxyl group is introduced into a substrate by making the substrate contact at least one reagent selected from (i) a nitrogen oxide and (ii) a mixture of carbon monoxide and oxygen in the presence of an imide compound such as N-hydroxyphthalimide expressed by formula I (wherein R¹ and R² are each a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an aryl group, a cycloalkyl group, and R¹ and R² are bonded together to form a double bond or an aromatic or a nonaromatic cycle; Y is O or OH; (n) is 1-3). The nitrogen oxide includes compounds such as N₂O₃, NO₂ expressed by formula II NXOY, and the substrate includes compounds having a methine carbon atom such as adamantane, compounds having a methyl group or a methylene group at an adjacent position of an aromatic





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-239730

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 0 1 J 31/02	1 0 2	B 0 1 J 31/02 1 0 2 Z
C 0 7 B 41/08		C 0 7 B 41/08
43/02		43/02
C 0 7 C 205/55		C 0 7 C 205/55
231/02		231/02

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-3161	(71) 出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地
(22) 出願日	平成10年(1998) 1月9日	(71) 出願人	594144348 石井 康敬 大阪府高槻市別所本町19-21
(31) 優先権主張番号	特願平9-4439	(72) 発明者	中野 達也 兵庫県姫路市新在家中の町6-20
(32) 優先日	平9(1997) 1月14日	(72) 発明者	坂口 聡 大阪府吹田市山手町1-21-10-202
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	石井 康敬 大阪府高槻市別所本町19-21
(31) 優先権主張番号	特願平9-32440	(74) 代理人	弁理士 飯田 充生
(32) 優先日	平9(1997) 2月17日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平9-209430		
(32) 優先日	平9(1997) 8月4日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

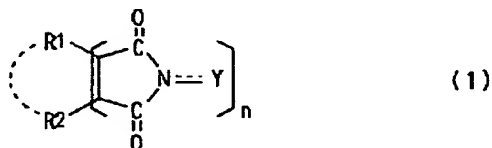
(54) 【発明の名称】 ニトロ化又はカルボキシル化用触媒、それを用いたニトロ化又はカルボキシル化方法、及びアダマンタン誘導体

(57) 【要約】

【課題】 比較的温和な条件であっても基質を効率よくニトロ化又はカルボキシル化する。

【解決手段】 下記式(1)で表されるイミド化合物(N-ヒドロキシフタルイミドなど)の存在下、基質と、(i)窒素酸化物及び(ii)一酸化炭素と酸素との混合物から選択された少なくとも一種の反応剤とを接触させて、基質に、ニトロ基及びカルボキシル基から選ばれた少なくとも一種の官能基を導入する。

【化1】



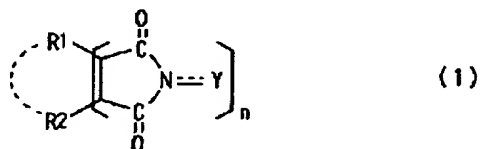
(式中、R¹ 及び R² は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基を示し、R¹ 及び R² は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。YはO又はOH、n=1~3)

窒素酸化物には、式 N_xO_y で表される化合物 (N₂O₃, NO₂ など) が含まれ、基質には、アダマンタンなどのメチン炭素原子を有する化合物、芳香族性環の隣接部位にメチル基又はメチレン基を有する化合物などが含まれる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基質を、(i) 窒素酸化物及び(ii) 一酸化炭素と酸素との混合物から選択された少なくとも一種の反応剤と接触させて、ニトロ基及びカルボキシル基から選ばれた少なくとも一種の官能基を導入するための触媒であって、下記式(1)

【化 1】



(式中、R¹ 及び R² は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、R¹ 及び R² は互いに結合して二重結合、または芳香族性又*

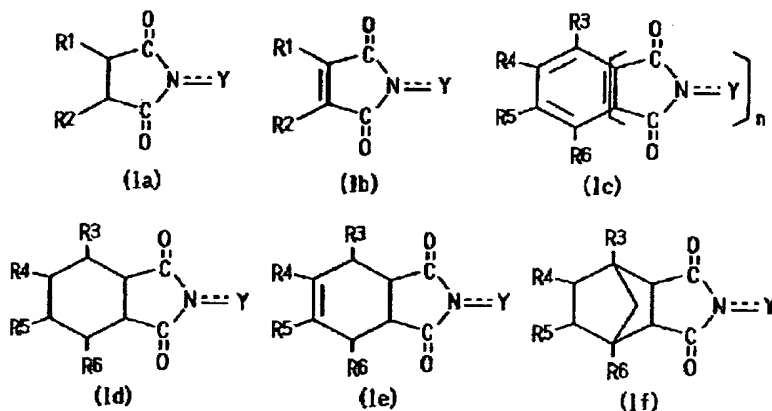
*は非芳香族性の環を形成してもよい。Yは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、nは1～3の整数を示す)で表されるイミド化合物で構成されている触媒。

【請求項 2】 式(1)で表されるイミド化合物において、R¹ 及び R² が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の5～12員環を形成する請求項1記載の触媒。

【請求項 3】 式(1)で表されるイミド化合物において、R¹ 及び R² が互いに結合して、置換基を有していてもよいシクロアルカン環、置換基を有していてもよいシクロアルケン環、置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環、置換基を有していてもよい芳香族環を形成する請求項1記載の触媒。

【請求項 4】 式(1)で表されるイミド化合物が下記式(1a)～(1f)で表される化合物である請求項1記載の触媒。

【化 2】



(式中、R³ ～ R⁶ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。R¹、R²、Yおよびnは前記に同じ)

【請求項 5】 式(1)で表されるイミド化合物が、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N、N'-ジヒドロキシシクロヘキサントラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラプロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N、N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミドおよびN、N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドからなる群から選択された少なくとも一種の化合物である請求項1記載の触媒。

【請求項 6】 触媒が、式(1)で表されるイミド化合物と助触媒とで構成されている請求項1記載の触媒。

【請求項 7】 助触媒が、周期表2A族元素、遷移金属

30 元素及び周期表3B族元素からなる群から選択された少なくとも一種の元素を含む化合物である請求項6記載の触媒。

【請求項 8】 助触媒が、周期表3A族元素、4A族元素、5A族元素、6A族元素、7A族元素、8族元素、1B族元素及び2B族元素からなる群から選択された少なくとも一種の元素を含む化合物である請求項6記載の触媒。

【請求項 9】 式(1)で表されるイミド化合物と助触媒との割合が、イミド化合物1モルに対して、助触媒0.001～10モルである請求項6記載の触媒。

【請求項 10】 請求項1～9のいずれかの項に記載の触媒の存在下、基質と、(i) 窒素酸化物及び(ii) 一酸化炭素と酸素との混合物から選択された少なくとも一種の反応剤とを接触させて、基質に、ニトロ基及びカルボキシル基から選ばれた少なくとも一種の官能基を導入する方法。

【請求項 11】 基質が、(a) 不飽和結合の隣接部位にメチル基又はメチレン基を有する化合物、(b) メチレン基を有する同素又は複素環化合物、(c) メチン炭素原子を有する化合物、(d) 芳香族性環の隣接部位に

メチル基又はメチレン基を有する化合物、(e)カルボニル基の隣接部位にメチレン基を有する化合物から選ばれた一種である請求項10記載の方法。

【請求項12】 基質が、メチン炭素原子を有する化合物又はベンジル位にメチル基若しくはメチレン基を有する化合物である請求項10記載の方法。

【請求項13】 窒素酸化物が、式 N_xO_y

(式中、xは1又は2の整数、yは1～6の整数を示す)で表される化合物である請求項10記載の方法。

【請求項14】 窒素酸化物が、 N_2O_3 および NO_2 から選択された少なくとも1つの窒素化合物を主成分として含む請求項10記載の方法。

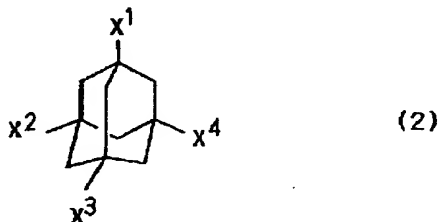
【請求項15】 基質1モルに対して1モル以上の一酸化炭素と、0.5モル以上の酸素とを用いる請求項10記載の方法。

【請求項16】 一酸化炭素と酸素との割合が、一酸化炭素/酸素 = $1/99 \sim 99.99/0.01$ (モル比)である請求項10記載の方法。

【請求項17】 請求項1又は6記載の触媒の存在下、基質と、(i)窒素酸化物及び(ii)一酸化炭素と酸素との混合物から選択された少なくとも一種の反応剤とを接触させて、ニトロ基及びカルボキシ基から選ばれた少なくとも一種の官能基を有する化合物を製造する方法。

【請求項18】 下記式(2)で表されるアダマンタン誘導体またはその塩。

【化3】



(式中、 X^1 はニトロ基、保護基により保護されていてもよいアミノ基またはN-置換アミノ基、保護基により保護されていてもよいカルボキシ基、または保護基により保護されていてもよいヒドロキシメチル基を示し、 X^2 、 X^3 は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ニトロ基、保護基により保護されていてもよいアミノ基またはN-置換アミノ基、保護基により保護されていてもよいカルボキシ基、保護基により保護されていてもよいヒドロキシメチル基、またはイソシアナト基を示す。

(i) X^1 がニトロ基であるとき、 X^2 は保護基により保護されていてもよいアミノ基またはN-置換アミノ基、保護基により保護されていてもよいヒドロキシメチル基、またはイソシアナト基を示す。

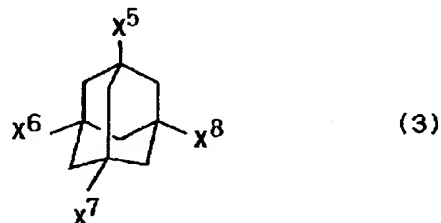
(ii) X^1 が保護基により保護されていてもよいアミノ基またはN-置換アミノ基であるとき、 X^2 はイソシアナト基を示す。

(iii) X^1 が保護基により保護されていてもよいカルボキシ基であるとき、 X^2 は保護基により保護されていてもよいヒドロキシメチル基またはイソシアナト基を示す。

(iv) X^1 が保護基により保護されていてもよいヒドロキシメチル基であるとき、 X^2 はイソシアナト基を示す。

【請求項19】 下記式(3)で表されるアダマンタン誘導体またはその塩。

【化4】



(式中、 X^5 は置換基を有していてもよいカルバモイル基、ニトロ基、置換オキシカルボニルアミノ基、または飽和脂肪族若しくは芳香族アシルアミノ基を示し、 X^7 、 X^8 は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ニトロ基、保護基により保護されていてもよいアミノ基またはN-置換アミノ基、保護基により保護されていてもよいカルボキシ基、保護基により保護されていてもよいヒドロキシメチル基、またはイソシアナト基を示す。

(i) X^5 が置換基を有していてもよいカルバモイル基であるとき、 X^6 はカルボキシ基、置換オキシカルボニル基、保護基により保護されていてもよいアミノ基またはN-置換アミノ基、またはニトロ基を示す。

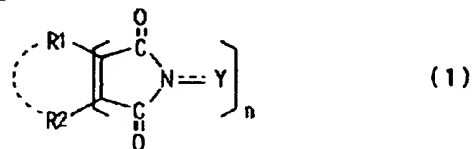
(ii) X^5 がニトロ基であるとき、 X^6 は置換オキシカルボニル基を示す。

(iii) X^5 が置換オキシカルボニルアミノ基であるとき、 X^6 は置換オキシカルボニル基、保護基により保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基により保護されていてもよいアミノ基を示す。

(iv) X^5 が飽和脂肪族または芳香族アシルアミノ基であるとき、 X^6 はカルボキシ基、保護基により保護されていてもよいヒドロキシメチル基、またはアルキル基で置換されていてもよいアミノ基を示す)

【請求項20】 下記式(1)

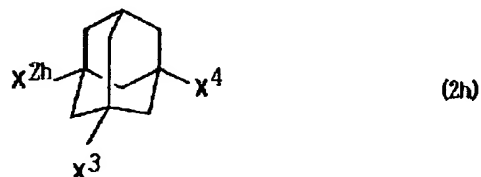
【化5】



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ

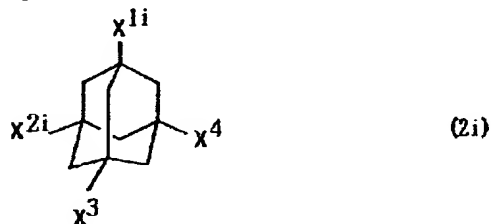
ル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。 Y は酸素原子又はヒドロキシ基を示し、 n は 1~3 の整数を示す) で表されるイミド化合物の存在下、下記式 (2h)

【化 6】



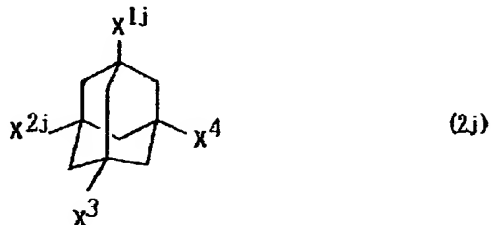
(式中、 X^{2h} は水素原子またはニトロ基を示し、 X^3 、 X^4 は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ニトロ基、保護基により保護されていてもよいアミノ基または N -置換アミノ基、保護基により保護されていてもよいカルボキシ基、保護基により保護されていてもよいヒドロキシメチル基、またはイソシアナト基を示す) で表される化合物と窒素酸化物とを接触させて、下記式 (2i)

【化 7】



(式中、 X^{1i} 、 X^{2i} はニトロ基を示す。 X^3 、 X^4 は前記に同じ) で表されるジニトロアダマンタン誘導体を生 30 成させる工程、および前記式 (2i) で表されるジニトロアダマンタン誘導体を還元して対応するジアミノ体を生 成させる工程を含む、下記式 (2j)

【化 8】



(式中、 X^{1j} 、 X^{2j} は保護基により保護されていてもよいアミノ基または N -置換アミノ基を示す。 X^3 、 X^4 は前記に同じ) で表されるジアミノアダマンタン誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、(i) 窒素酸化物、及び (ii) 一酸化炭素と酸素との混合物から選択され 40 た少なくとも一種の反応剤を用いて基質に直接かつ効

率よくニトロ化及び／又はカルボキシ化するのに有用な触媒、この触媒を用いたニトロ化・カルボキシ化方法、ニトロ基及び／又はカルボキシ基を有する化合物の製造方法、新規なアダマンタン誘導体、及びアダマンタン誘導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ニトロ化合物は、医薬、農薬、染料、溶剤、爆薬などの原料、アミノ化合物の原料などとして広く利用されている。また、カルボン酸(カルボキシ化合物)は、エステルなどの各種化合物の原料として有用である。なかでもジカルボン酸はポリエステル原料として有用である。

【0003】炭化水素類のニトロ化には、混酸(硝酸と硫酸との混合物)を用いる硝酸法が広く利用されている。しかし、硝酸法では、高濃度の強酸を大量に使用することに加えてニトロ化反応が発熱反応であるため、反応操作性を改善することが困難である。また、硝酸法では、窒素酸化物が多量に副生し、環境汚染が懸念されるとともに、副生物の処理を必要とする。ニトロ化方法として、鉄触媒の存在下、 N_2O_5 とオゾンとを用いて、芳香族化合物(トルエンなど)や脂環族化合物(アダマンタンなど)をニトロ化することが提案されている。この方法は、反応種としての NO_3 を利用して、低温でニトロ化を円滑に進行させることができる。しかし、反応速度を高めるためには触媒を必要とすることに加えて、オゾンを生 成させるためのオゾン発生装置などの付帯設備を新たに設ける必要がある。

【0004】カルボキシ化合物(例えば、フタル酸など)は、例えば、基質(例えば、ナフタレンなど)の酸化により得ることができる。このような酸化方法では、通常、基質よりも炭素数が少ないカルボキシ化合物が得られる。また、酸化方法により、橋かけ環状炭化水素のカルボキシ化合物(例えば、1-カルボキシアダマンタンなど)を得るには、酸化によりカルボキシ基に変換可能な基(例えば、メチロール基など)をメチン炭素原子に導入した上で、酸化しなければならず、極めて困難である。炭化水素化合物のカルボキシ化方法として、例えば、グリニャール反応を用いてカルボン酸を得る方法が広く知られている。この方法では、基質を直接カルボキシ化することができず、予め基質から有機金属化合物(グリニャール化合物など)などの特殊な化合物を調製し、この有機金属化合物に二酸化炭素を作用させ、加水分解してカルボキシ化するため、反応工程数が多い。また、前記有機金属化合物は、調製が困難な上、取り扱い性が低い。特開平 8-38909 号公報には、 N -ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物の存在下、基質と酸素とを接触させて酸化し、対応する酸化物(例えば、カルボン酸など)を生 成させる方法が開示されている。この方法では、シクロヘキサンからアジピン酸を得る方法などが記載されている。この方法では、通

常、基質と同じ炭素数のカルボキシ化合物が得られる。

【0005】一方、アダマンタンは、3次元的に対称構造を有し、各環が互いに安定化する構造を有しているため、特異な機能を有する。例えば、アダマンタンにカルボキシル基やアミノ基などの官能基を導入し、必要により他の誘導体に誘導することにより、機能性を高めた種々の共重合体を得ることができる。例えば、官能基を導入したアダマンタン誘導体から、ポリエステルを得る方法（特開昭50-21090号公報など）、ポリカーボネートを得る方法（米国特許3594427号明細書など）、ポリアミドやポリイミドを得る方法（米国特許3832332号明細書など）、ポリウレタンを得る方法（特公昭44-12891号公報など）、ポリスルホン及びポリスルフォネートを得る方法（米国特許3753950号明細書など）、ビニルポリマーを得る方法（特公昭46-28419号公報など）などが提案されている。このようなアダマンタン誘導体から得られる重合体は、一般に、機能性が高く、例えば、導光損失性、屈折率、複屈折率などの光学的特性、耐湿性、耐熱性、熱膨張率などの特性において、従来のポリでは達成できない高いレベルを有している。従って、前記重合体は、光ファイバー、光学用素子、光学レンズ、ホログラム、光ディスク、コンタクトレンズなどの光学材料、有機ガラス用透明樹脂コーティング剤、導電性ポリマー、写真感光用材料、蛍光性材料などとしての利用が検討されている。また、アダマンタンのアルコール体から誘導されるアミノ誘導体は、高い薬理活性を示す各種の医薬、農薬を誘導する上で有用であり、例えば、パーキンソン病の治療薬「シンメトレル」などに利用されている。また、アダマンタンのジアミノ体は、抗菌剤、抗ウイルス剤の中間原料として有用である。前記アダマンタンのジアミノ体は、アダマンタンのジオール体をハロゲン化して得られるジハロ体のアミノ化することにより製造されている。しかし、アダマンタンのジハロ体のアミノ化して得られるジアミノ体の塩を遊離させる際に、副反応が生じやすい上、遊離のジアミノ体を収率よく分離、回収することが困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、基質を効率よくニトロ化及び／又はカルボキシル化できる触媒、及びこの触媒を用いたニトロ化及び／又はカルボキシル化方法を提供することにある。本発明の他の目的は、温和な条件であっても、(i)窒素酸化物及び(ii)一酸化炭素と酸素との混合物から選択された少なくとも一種の反応剤により、基質をニトロ化またはカルボニル化できる触媒、およびこの触媒を用いて基質をニトロ化またはカルボキシル化する方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、高い転化率および選択率で、ニトロ基およびカルボキシル基から選択された少なくとも一種の官能基を有する化合物を生成できる

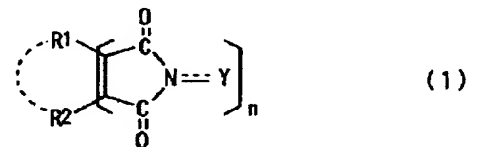
触媒、およびこの触媒を用いて前記官能基を有する化合物を製造する方法を提供することにある。本発明の別の目的は、環境汚染の原因となる窒素酸化物を有効に利用でき、ニトロ化合物を高い転化率及び選択率で生成できるニトロ化方法を提供することにある。本発明のさらに別の目的は、簡単な操作で、また少ない工程数で、基質よりも炭素数の多いカルボキシ化合物を効率よく製造できる方法を提供することにある。本発明の他の目的は、新規なアダマンタン誘導体を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、アダマンタンのジアミノ体を収率よく製造できる方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、特定のイミド化合物で構成された触媒の存在下、(i)窒素酸化物(N_2O_3 、 N_2O など)及び(ii)一酸化炭素と酸素との混合物から選択された少なくとも一種の反応剤と基質とを反応させると、基質に、ニトロ基及びカルボキシル基から選ばれた少なくとも一種の官能基を効率よく導入できること、この方法を利用して新規なアダマンタン誘導体をはじめ有用なアダマンタン誘導体を製造できることを見だし、本発明を完成した。すなわち、本発明の触媒は、基質を、(i)窒素酸化物及び(ii)一酸化炭素と酸素との混合物から選択された少なくとも一種の反応剤と接触させて、ニトロ基及びカルボキシル基から選ばれた少なくとも一種の官能基を導入するための触媒であって、下記式(1)

【0008】

【化9】



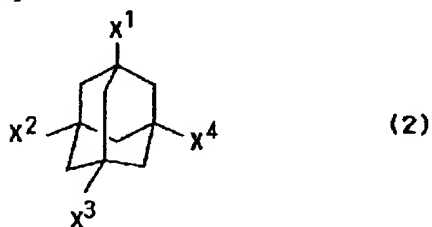
(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。Yは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、nは1~3の整数を示す)で表されるイミド化合物で構成されている。前記触媒は、式(1)で表されるイミド化合物と助触媒とで構成してもよい。このような助触媒としては、例えば、周期表2A族元素、遷移金属元素及び周期表3B族元素からなる群から選択された少なくとも一種の元素を含む化合物などを用いることができる。本発明の方法では、式(1)で表されるイミド化合物、又はこのイミド化合物及び助触媒の存在下、基質と、(i)窒素酸化物及び(ii)一酸化炭素と酸素との混合物から選択された少なくとも一種

の反応剤とを接触させて、基質に、ニトロ基及びカルボキシル基から選ばれた少なくとも一種の官能基を導入する。基質には、(a) 不飽和結合の隣接部位にメチル基又はメチレン基を有する化合物、(b) メチレン基を有する同素又は複素環化合物、(c) メチン炭素原子を有する化合物、(d) 芳香族性環の隣接部位にメチル基又はメチレン基を有する化合物、(e) カルボニル基の隣接部位にメチレン基を有する化合物などが含まれる。前記窒素酸化物としては、式 N₂O_y

(式中、x は 1 又は 2 の整数、y は 1 ~ 6 の整数を示す) で表される化合物 (N₂O₃、NO₂ など) が使用できる。本発明には、前記方法により、ニトロ基及びカルボキシル基から選ばれた少なくとも一種の官能基を有する化合物を製造する方法も含まれる。本発明の新規なアダマンタン誘導体は下記式 (2) 又は (3) で表される化合物又はその塩である。

【0009】

【化10】



(式中、X¹ はニトロ基、保護基により保護されているもよいアミノ基または N-置換アミノ基、保護基により保護されているもよいカルボキシル基、または保護基により保護されているもよいヒドロキシメチル基を示し、X³、X⁴ は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ニトロ基、保護基により保護されているもよいアミノ基または N-置換アミノ基、保護基により保護されているもよいカルボキシル基、保護基により保護されているもよいヒドロキシメチル基、またはイソシアナト基を示す。

(i) X¹ がニトロ基であるとき、X² は保護基により保護されているもよいアミノ基または N-置換アミノ基、保護基により保護されているもよいヒドロキシメチル基、またはイソシアナト基を示す。

(ii) X¹ が保護基により保護されているもよいアミノ基または N-置換アミノ基であるとき、X² はイソシアナト基を示す。

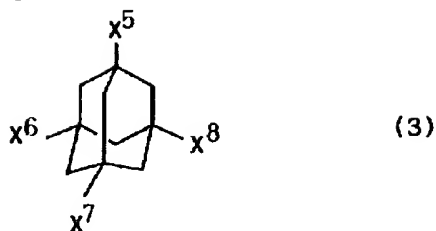
(iii) X¹ が保護基により保護されているもよいカルボキシル基であるとき、X² は保護基により保護されているもよいヒドロキシメチル基またはイソシアナト基を示す。

(iv) X¹ が保護基により保護されているもよいヒドロキシメチル基であるとき、X² はイソシアナト基を示す)

【0010】

10

【化11】



(式中、X⁵ は置換基を有していてもよいカルバモイル基、ニトロ基、置換オキシカルボニルアミノ基、または飽和脂肪族若しくは芳香族アシルアミノ基を示し、X⁷、X⁸ は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ニトロ基、保護基により保護されているもよいアミノ基または N-置換アミノ基、保護基により保護されているもよいカルボキシル基、保護基により保護されているもよいヒドロキシメチル基、またはイソシアナト基を示す。

(i) X⁵ が置換基を有していてもよいカルバモイル基であるとき、X⁶ はカルボキシル基、置換オキシカルボニル基、保護基により保護されているもよいアミノ基または N-置換アミノ基、またはニトロ基を示す。

(ii) X⁵ がニトロ基であるとき、X⁶ は置換オキシカルボニル基を示す。

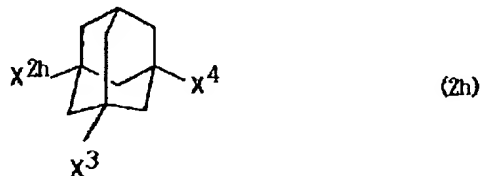
(iii) X⁵ が置換オキシカルボニルアミノ基であるとき、X⁶ は置換オキシカルボニル基、保護基により保護されているもよいヒドロキシメチル基、保護基により保護されているもよいアミノ基を示す。

(iv) X⁵ が飽和脂肪族または芳香族アシルアミノ基であるとき、X⁶ はカルボキシル基、保護基により保護されているもよいヒドロキシメチル基、またはアルキル基で置換されているもよいアミノ基を示す)

本発明は、また、前記式 (1) で表されるイミド化合物の存在下、下記式 (2h)

【0011】

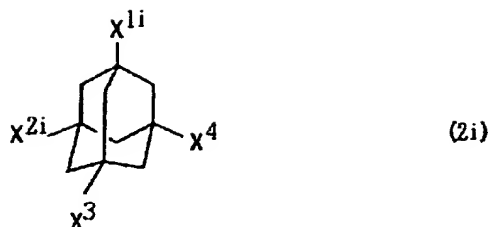
【化12】



(式中、X^{2h} は水素原子またはニトロ基を示す。X³、X⁴ は前記に同じ) で表される化合物と窒素酸化物とを接触させて、下記式 (2i)

【0012】

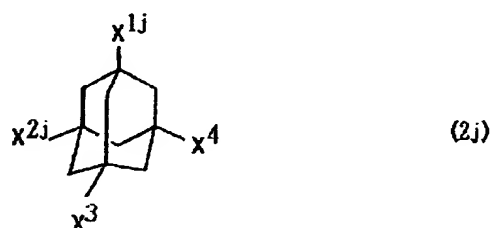
【化13】



(式中、 X^{1i} 、 X^{2i} はニトロ基を示す。 X^3 、 X^4 は前記に同じ)で表されるジニトロアダマンタン誘導体を生
成させる工程、および前記式(2i)で表されるジニトロ
アダマンタン誘導体を還元して対応するジアミノ体を生
成させる工程を含む、下記式(2j)

【0013】

【化14】



(式中、 X^{1j} 、 X^{2j} は保護基により保護されていてもよ
いアミノ基またはN-置換アミノ基を示す。 X^3 、 X^4
は前記に同じ)で表されるジアミノアダマンタン誘導体
の製造方法を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】【イミド化合物】前記式(1)で
表される化合物において、置換基 R^1 及び R^2 のうちハ
ロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素が含
まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、ブ
ロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-
ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、
オクチル、デシル基などの炭素数1~10程度の直鎖状
又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。好ましいアルキル
基としては、例えば、炭素数1~6程度、特に炭素数1
~4程度の低級アルキル基が挙げられる。

【0015】アリール基には、フェニル基、ナフチル基
などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチ

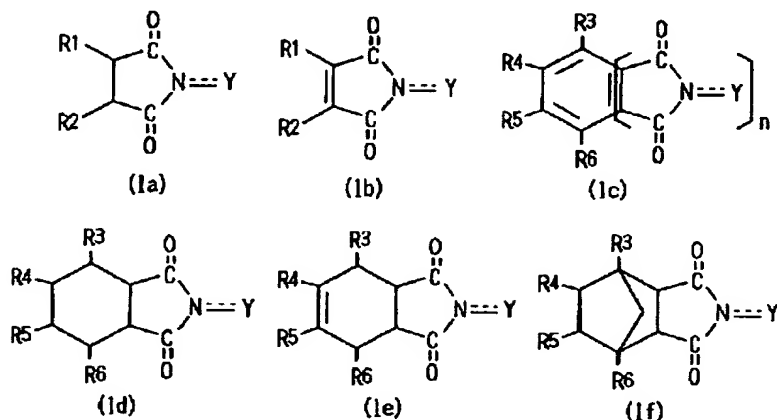
ル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などが含まれ
る。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、
プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキ
シ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基
などの炭素数1~10程度、好ましくは炭素数1~6程
度、特に炭素数1~4程度の低級アルコキシ基が含まれ
る。アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカ
ルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニ
ル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、
イソブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、ペ
ンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基
などのアルコキシ部分の炭素数が1~10程度のアルコ
キシカルボニル基が含まれる。好ましいアルコキシカル
ボニル基にはアルコキシ部分の炭素数が1~6程度、特
に1~4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれ
る。アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、
プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イ
ソバレリル、ピバロイル基などの炭素数1~6程度のア
シル基が例示できる。

20 【0016】前記置換基 R^1 及び R^2 は、同一又は異な
っていてもよい。また、前記式(1)において、 R^1 お
よび R^2 は互いに結合して、二重結合、または芳香族性
又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族
性又は非芳香族性環は5~12員環、特に6~10員環
程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、
炭化水素環である場合が多い。このような環には、例え
ば、非芳香族性脂環族環(シクロヘキサン環などの置換
基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセ
ン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環
など)、非芳香族性橋かけ環(5-ノルボルネン環など
の置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など)、
ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有して
いてもよい芳香族環が含まれる。前記環は、芳香族環で
構成される場合が多い。

【0017】好ましいイミド化合物には、下記式で表さ
れる化合物が含まれる。

【0018】

【化15】



(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 R^1 、 R^2 、 Y および n は前記に同じ)

置換基 $R^3 \sim R^6$ において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特に炭素数1~6程度のアルキル基が含まれ、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特に炭素数1~4程度の低級アルコキシ基、アルコキシカルボニル基には、前記と同様のアルコキシカルボニル基、特にアルコキシ部分の炭素数が1~4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。また、アシル基としては、前記と同様のアシル基、特に炭素数1~6程度のアシル基が例示され、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。置換基 $R^3 \sim R^6$ は、通常、水素原子、炭素数1~4程度の低級アルキル基、カルボキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。

【0019】前記式(1)において、 Y は酸素原子又はヒドロキシル基を示し、 n は、通常、1~3程度、好ましくは1又は2である。式(1)で表される化合物はニトロ化反応において一種又は二種以上使用できる。前記式(1)で表されるイミド化合物に対応する酸無水物には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸などの飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸(1, 2-シクロヘキサジカルボン酸無水物)、1, 2, 3, 4-シクロヘキサントラカルボン酸 1, 2-無水物などの飽和又は不飽和芳香族性環状多価カルボン酸無水物(脂環族多価カルボン酸無水物)、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの橋かけ環状多価カルボン酸無水物(脂環族多価カルボン酸無水物)、無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、1, 8; 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物が含まれる。好ましいイミド化合物としては、例えば、 N -ヒドロキシコハク酸イミド、 N -ヒドロキシマレイン酸イミド、 N -ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、 N , N' -ジヒドロキシシクロヘキサントラカルボン酸イミド、 N -ヒドロキシフタル酸イミド、 N -ヒドロキシテトラブロモフタル酸イミド、 N -ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、 N -ヒドロキシヘット酸イミド、 N -ヒドロキシハイミック酸イミド、 N -ヒドロキシトリメリット酸イミド、 N , N' -ジヒドロキシピロメリット酸イミド、 N , N' -ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。特に好ましい化合物は、脂環族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導される N -ヒドロキ

シイミド化合物、例えば、 N -ヒドロキシフタル酸イミドなどが含まれる。

【0020】前記イミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミン NH_2 ・ OH とを反応させて酸無水物基を開環した後、閉環してイミド化することにより調製できる。

【0021】【助触媒】触媒は、前記式(1)で表されるイミド化合物と助触媒とで構成してもよい。助触媒には、金属化合物、例えば、周期表2A族元素(マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなど)、遷移金属化合物や、周期表3B族元素(ホウ素B、アルミニウムAlなど)を含む化合物が含まれる。助触媒は、一種又は二種以上組合わせて使用できる。前記遷移金属の元素としては、例えば、周期表3A族元素(例えば、スカンジウムSc、イットリウムYの外、ランタンLa、セリウムCe、サマリウムSmなどのランタノイド元素、アクチニウムAcなどのアクチノイド元素)、4A族元素(チタンTi、ジルコニウムZr、ハフニウムHfなど)、5A族元素(バナジウムV、ニオブNb、タンタルTaなど)、6A族元素(クロムCr、モリブデンMo、タングステンWなど)、7A族元素(マンガンMn、テクネチウムTc、レニウムReなど)、8族元素(鉄Fe、ルテニウムRu、オスミウムOs、コバルトCo、ロジウムRh、イリジウムIr、ニッケルNi、パラジウムPd、白金Ptなど)、1B族元素(銅Cu、銀Ag、金Auなど)、2B族元素(亜鉛Zn、カドミウムCdなど)などが挙げられる。好ましい助触媒を構成する元素には、遷移金属の元素(例えば、Ceなどのランタノイド元素、アクチノイド元素などの周期表3A族元素、Ti、Zrなどの4A族元素、V、Nbなどの5A族元素、Cr、Mo、Wなどの6A族元素、Mn、Tc、Reなどの7A族元素、Fe、Ru、Co、Rh、Niなどの8族元素、Cuなどの1B族元素)、Bなどの3B族元素が含まれる。助触媒を構成する金属元素の酸化数は、特に制限されず、元素の種類に応じて、例えば、0、+2、+3、+4、+5、+6などであってもよい。助触媒としては、二価の遷移金属化合物(例えば、二価のコバルト化合物、二価のマンガン化合物など)を用いる場合が多い。

【0022】助触媒は、金属単体、水酸化物などであってもよいが、通常、前記元素を含む金属酸化物(複酸化物、酸素酸またはその塩も含む)、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、前記金属元素を含む配位化合物(錯体)やポリ酸(ヘテロポリ酸やイソポリ酸)又はその塩などである場合が多い。

【0023】また、ホウ素化合物としては、例えば、水素化ホウ素(例えば、ボラン、ジボラン、テトラボラン、ペンタボラン、デカボランなど)、ホウ酸(例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸など)、ホウ酸塩(例えば、ホウ酸ニッケル、ホウ酸マグネシウム、

ホウ酸マンガンなど)、 B_2O_3 などのホウ素酸化物、ボラザン、ボラゼン、ボラジン、ホウ素アミド、ホウ素イミドなどの窒素化合物、 BF_3 、 BCl_3 、テトラフルオロホウ酸塩などのハロゲン化物、ホウ酸エステル(例えば、ホウ酸メチル、ホウ酸フェニルなど)などが挙げられる。好ましいホウ素化合物には、水素化ホウ素、オルトホウ酸などのホウ酸又はその塩など、特にホウ酸が含まれる。

【0024】水酸化物には、例えば、 $Mn(OH)_2$ 、 $MnO(OH)$ 、 $Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$ などが含まれる。金属酸化物には、例えば、 Sm_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 V_2O_3 、 V_2O_5 、 CrO 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 MnO 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_2O_7 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 RuO_2 、 RuO_4 、 CoO 、 CoO_2 、 Co_2O_3 、 RhO_2 、 Rh_2O_3 、 Cu_2O_3 などが含まれ、複酸化物または酸素酸塩としては、例えば、 $MnAl_2O_4$ 、 $MnTiO_3$ 、 $LaMnO_3$ 、 $K_2Mn_2O_5$ 、 $CaO \cdot xMnO_2$ ($x=0.5, 1, 2, 3, 5$)、マンガン酸塩[例えば、 Na_3MnO_4 、 $Ba_3[MnO_4]_2$ などのマンガン(V)酸塩、 K_2MnO_4 、 Na_2MnO_4 、 $BaMnO_4$ などのマンガン(VI)酸塩、 $KMnO_4$ 、 $NaMnO_4$ 、 $LiMnO_4$ 、 NH_4MnO_4 、 $CsMnO_4$ 、 $AgMnO_4$ 、 $Ca(MnO_4)_2$ 、 $Zn(MnO_4)_2$ 、 $Ba(MnO_4)_2$ 、 $Mg(MnO_4)_2$ 、 $Cd(MnO_4)_2$ などの過マンガン酸塩]が含まれる。

【0025】有機酸塩としては、例えば、酢酸コバルト、酢酸マンガン、プロピオン酸コバルト、プロピオン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガン、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸マンガンなどの C_{2-20} 脂肪酸塩、チオシアン酸マンガンや対応するC塩、Ti塩、Zr塩、V塩、Cr塩、Mo塩、Fe塩、Ru塩、Ni塩、Pd塩、Cu塩、Zn塩などが例示され、無機酸塩としては、例えば、硝酸コバルト、硝酸鉄、硝酸マンガン、硝酸ニッケル、硝酸銅などの硝酸塩やこれらに対応する硫酸塩、リン酸塩および炭酸塩(例えば、硫酸コバルト、硫酸鉄、硫酸マンガン、リン酸コバルト、リン酸鉄、リン酸マンガン、炭酸鉄、炭酸マンガン、過塩素酸鉄など)が挙げられる。また、ハロゲン化物としては、例えば、 $SmCl_3$ 、 SmI_2 、 $TiCl_2$ 、 $ZrCl_2$ 、 $ZrOCl_2$ 、 VCl_3 、 $VOCl_2$ 、 $MnCl_2$ 、 $MnCl_3$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $CoCl_2$ 、 $RhCl_2$ 、 $RhCl_3$ 、 $NiCl_2$ 、 $PdCl_2$ 、 $PtCl_2$ 、 $CuCl$ 、 $CuCl_2$ などの塩化物や、これらに対応するフッ化物、臭化物やヨウ化物(例えば、 MnF_2 、 $MnBr_2$ 、 MnF_3 、 FeF_2 、 FeF_3 、 $FeBr_2$ 、 $FeBr_3$ 、 FeI_2 、 $CuBr$ 、 $CuBr_2$ など)などのハロゲン化物、 M^1MnCl_3 、 $M^1_2MnCl_4$ 、 M^1_2

$MnCl_5$ 、 $M^1_2MnCl_6$ (M^1 は一価金属を示す)などの複ハロゲン化物などが挙げられる。

【0026】錯体を形成する配位子としては、OH(ヒドロキシ)、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、アセチル(OAc)、プロピオニルなどのアシル基、メトキシカルボニル(アセタト)、エトキシカルボニルなどのアルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト(AA)、シクロペンタジエニル基、塩素、臭素などのハロゲン原子、CO、CN、酸素原子、 H_2O (アコ)、ホスフィン(例えば、トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィン)などのリン化合物、 NH_3 (アンミン)、NO、 NO_2 (ニトロ)、 NO_3 (ニトラト)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。錯体又は錯塩において、同種又は異種の配位子は一種又は二種以上配位していてもよい。好ましい配位子には、例えば、OH、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト、ハロゲン原子、CO、CN、 H_2O (アコ)、トリフェニルホスフィンなどのリン化合物や、 NH_3 、 NO_2 、 NO_3 を含めて窒素含有化合物が含まれる。好ましい錯体には、前記好ましい遷移金属元素を含む錯体が含まれる。遷移金属元素と配位子は適当に組合わせて錯体を構成することができ、例えば、アセチルアセトナト錯体(例えば、Ce、Sm、Ti、Zr、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Ni、Cu、Znなどのアセチルアセトナト錯体や、チタニルアセチルアセトナト錯体 $TiO(AA)_2$ 、ジルコニルアセチルアセトナト錯体 $ZrO(AA)_2$ 、バナジルアセチルアセトナト錯体 $VO(AA)_2$ など)、シアノ錯体(例えば、ヘキサシアノマンガン(II)酸塩、ヘキサシアノ鉄(II)酸塩など)、カルボニル錯体やシクロペンタジエニル錯体(例えば、トリカルボニルシクロペンタジエニルマンガン(I)、ビスシクロペンタジエニルマンガン(II)、ビスシクロペンタジエニル鉄(II)、 $Fe(CO)_5$ 、 $Fe_2(CO)_9$ 、 $Fe_3(CO)_{12}$ など)、ニトロシル化合物($Fe(NO)_4$ 、 $Fe(CO)_2(NO)_2$ など)、チオシアナト錯体(例えば、コバルトチオシアナト、マンガンチオシアナト、鉄チオシアナトなど)、アセチル錯体(例えば、酢酸コバルト、酢酸マンガン、酢酸鉄、酢酸銅、酢酸ジルコニル $ZrO(OAc)_2$ 、酢酸チタニル $TiO(OAc)_2$ 、酢酸バナジル $VO(OAc)_2$ など)などであってもよい。

【0027】ポリ酸は、例えば、周期表5族又は6族元素、例えば、V(バナジン酸)、Mo(モリブデン酸)およびW(タングステン酸)の少なくとも一種である場合が多く、中心原子は特に制限されず、例えば、Be、B、Al、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Th、N、P、As、Sb、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、S、Se、Te、Mn、I、Fe、Co、Ni、Rh、

Os、Ir、Pt、Cuなどであってもよい。ヘテロポリ酸の具体例としては、例えば、コバルトモリブデン酸、コバルトタングステン酸、モリブデンタングステン酸、マンガンモリブデン酸、マンガンタングステン酸、マンガンモリブデンタングステン酸、バナドモリブドリン酸、マンガンバナジウムモリブデン酸、マンガンバナドモリブドリン酸、バナジウムモリブデン酸、バナジウムタングステン酸、ケイモリブデン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、リントングステン酸、リンバナドモリブデン酸、リンバナドタングステン酸などが挙げられる。

【0028】前記触媒は、活性が高く、(i) 窒素酸化物及び(ii) 一酸化炭素と酸素との混合物から選択された少なくとも一種の反応剤との組み合わせにより、温和な条件であっても、基質のニトロ化及び／又はカルボキシ化反応を促進できる。

【0029】前記式(1)で表されるイミド化合物、又はこのイミド化合物および前記助触媒で構成される触媒は、均一系であってもよく、不均一系であってもよい。また、触媒は、担体に触媒成分が担持された固体触媒であってもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカ-アルミナ、ペントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。固体触媒における触媒成分の担持量は、担体100重量部に対して、前記式(1)で表されるイミド化合物0.1~50重量部、好ましくは0.5~30重量部、さらに好ましくは1~20重量部程度である。また、助触媒の担持量は、担体100重量部に対して、0.1~30重量部、好ましくは0.5~25重量部、さらに好ましくは1~20重量部程度である。

【0030】〔窒素酸化物〕前記窒素酸化物は、式 N_xO_y

(式中xは1又は2の整数、yは1~6の整数を示す)で表すことができる。

【0031】前記式で表される化合物において、xが1である場合、yは通常1~3の整数であり、xが2である場合、yは通常1~6の整数である。このような窒素酸化物には、例えば、N₂O、NO、N₂O₃、N₂O₄、N₂O₅、NO₂、N₂O₆などが例示できる。これらの窒素酸化物は単独で又は二種以上組み合わせで使用できる。

【0032】好ましい窒素酸化物には、①酸化二窒素(N₂O)及び一酸化窒素(NO)から選択された少なくとも一種の窒素化合物と酸素との反応により生成する窒素酸化物(特にN₂O₃)又はN₂O₃を主成分として含む窒素酸化物、②二酸化窒素(NO₂)又はNO₂を主成分として含む窒素酸化物が含まれる。窒素酸化物N₂O₃は、N₂O及び／又はNOと酸素との反応で容易に得ることができる。より具体的には、反応器内に一酸化窒素と酸素とを導入して、青色の液体N₂O₃を生

成させることにより調製できる。そのため、N₂O₃を予め生成させることなく、N₂O及び／又はNOと酸素とを反応系に導入することによりニトロ化反応を行ってもよい。なお、酸素は純粋な酸素であってもよく、不活性ガス(二酸化炭素、窒素、ヘリウム、アルゴンなど)で希釈して使用してもよい。また、酸素源は空気であってもよい。

【0033】〔一酸化炭素と酸素との混合物〕本発明で使用される一酸化炭素や酸素は、純粋な一酸化炭素や酸素であってもよく、不活性ガス(例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素など)で希釈されていてもよい。なお、酸素源は空気であってもよい。また、一酸化炭素と酸素とを予め混合した混合ガスを反応系に導入してもよく、一酸化炭素と酸素とを個別に反応系に導入してもよい。

【0034】本発明では、反応剤として、前記(i)窒素酸化物、(ii)一酸化炭素と酸素との混合物、または前記(i)窒素酸化物及び(ii)一酸化炭素と酸素との混合物との組み合わせを用いる。反応剤として、(i)窒素酸化物を用いる場合には、基質はニトロ化されてニトロ化合物が生成し、(ii)一酸化炭素と酸素との混合物を用いる場合には、基質はカルボキシ化されてカルボキシ化合物が生成する。また、反応剤として、(i)窒素酸化物及び(ii)一酸化炭素と酸素との混合物を併用する場合には、ニトロ化合物とカルボキシ化合物とを併産できる。この場合、基質として反応部位を複数個有する化合物を用いると、反応条件(例えば、反応剤(i)と(ii)との割合、反応温度など)を選択することにより、同一分子内にニトロ基とカルボキシ基とを有する化合物を1ステップで生成させることができる。

【0035】〔基質〕基質の種類は特に制限されず、広い範囲の飽和又は不飽和化合物、例えば、炭化水素類(脂肪族炭化水素類、脂環族炭化水素類、芳香族炭化水素類)、複素環式化合物、アルコール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸又はその誘導体などが使用できる。好ましい基質には、例えば、(a)不飽和結合の隣接部位にメチル基又はメチレン基を有する化合物、(b)メチレン基を有する同素又は複素環化合物、(c)メチン炭素原子を有する化合物、(d)芳香族性環の隣接部位にメチル基又はメチレン基を有する化合物、(e)カルボニル基の隣接部位にメチル基又はメチレン基を有する化合物などが含まれる。前記化合物(b)において、メチレン基は5又は6員環を構成しており、化合物(b)は、通常、非芳香族性同素又は複素環化合物である。

【0036】(a)不飽和結合の隣接部位にメチル基又はメチレン基を有する化合物には、二重結合及び／又は三重結合を有する有機化合物が含まれる。このような化合物としては、例えば、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、ブタジエン、1-ペンテン、2-ペンテン、イ

ソブレン、2-メチル-2-ブテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、1, 5-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-2-ブテン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、1, 6-ヘプタジエン、1-オクテン、2-オクテン、3-オクテン、1, 7-オクタジエン、2, 6-オクタジエン、1-ノネン、2-ノネン、デカエン、デカジエン、ドデカジエン、ドデカトリエン、ウンデカエン、ウンデカジエン、ウンデカトリエンなどが例示できる。

【0037】(b) メチレン基を有する同素環化合物 (b1) としては、例えば、シクロアルカン類 (例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、1, 2-ジメチルシクロヘキサン、シクロノナン、イソプロピルシクロヘキサン、メチルシクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカン、シクロトリデカン、シクロテトラデカン、シクロペンタデカン、シクロヘキサデカン、シクロオクタデカン、シクロノナデカンなどの炭素数3~30程度のシクロアルカン類など)、シクロアルケン類 (例えば、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、1-メチル-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、シクロノネン、シクロデカエン、シクロドデカエン、リモネン、メンテン、メントンなどの炭素数3~30程度のシクロアルケン類など)、シクロアルカジエン類 (例えば、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、シクロデカジエン、シクロドデカジエンなどの炭素数5~30程度のシクロアルカジエン類など)、シクロアルカトリエン類 (例えば、シクロオクタトリエンなど)、シクロアルカテトラエン類 (例えば、シクロオクタテトラエンなど)、縮合多環式炭化水素類などが例示できる。

【0038】(b) メチレン基を有する複素環化合物 (b2) には、窒素原子、酸素原子、硫黄原子から選択された少なくとも一種のヘテロ原子を有する5又は6員環化合物、又は前記ヘテロ原子を有する5又は6員環が芳香族性環に縮合した縮合複素環化合物、例えば、ジヒドロフラン、テトラヒドロフラン、ピラン、ジヒドロピラン、テトラヒドロピラン、ピペリジン、ピペラジン、ピロリジン、キサンテンなどが含まれる。

【0039】(c) メチン炭素原子 (メチリジン基) を有する化合物には、例えば、第3級炭素原子を有する鎖状炭化水素類 (c1)、橋架け環式炭化水素類 (c2) などが含まれる。第3級炭素原子を有する鎖状炭化水素類 (c1) としては、例えば、イソブタン、イソペンタン、イソヘキサン、3-メチルペンタン、2, 3-ジメチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2, 3-ジメチルペンタン、2, 4-ジメチルペンタン、2, 3, 4-トリメチルペンタン、3-エチルペンタン、2, 3-ジメチルヘキサン、2, 4-ジメチルヘ

キサン、3, 4-ジメチルヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン、2-プロピルヘキサン、2-メチルヘプタン、4-メチルヘプタン、2-エチルヘプタン、3-エチルヘプタン、2, 6-ジメチルヘプタン、2-メチルオクタン、3-メチルオクタン、2, 7-ジメチルオクタン、2-メチルノナンなどの炭素数4~10程度の脂肪族炭化水素類などが例示できる。

【0040】橋架け環式炭化水素類 (c2) には、例えば、架橋環式炭化水素類 [例えば、デカリン、ヘキサヒドロインダン、カラン、ボルナン、ノルボルネン、ノルボルナン、ビニルノルボルネン、ノルボルナジエンなどの2環式炭化水素類; ホモブレダン、アダマンタン及びその誘導体 (例えば、メチルアダマンタン、1, 3-ジメチルアダマンタン、エチルアダマンタン、クロロアダマンタン、アダマンタノール、アダマンタノン、メチルアダマンタノン、ジメチルアダマンタノン、ホルミルアダマンタノンなど)、トリシクロ [4. 3. 1. 1^{2,5}] ウンデカンなどの3環式炭化水素類; テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカンなどの4環式炭化水素類など]、ジエン類の二量体又はその水素添加物 (例えば、ジシクロペンタン、ジシクロヘキサン、ジシクロペンテン、ジシクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロジシクロペンタジエンなど)、テルペン類 (例えば、ピナン、ピネン、カンファー、ボルネン、カリオフィレンなど) などが含まれる。

【0041】好ましいメチン炭素原子を有する化合物 (c) には、炭素数6~16程度 (特に炭素数7~14程度) の橋架け環式炭化水素類 (特にアダマンタン又はその誘導体などの架橋環式炭化水素) が含まれる。

【0042】(d) 芳香族性環の隣接部位にメチル基又はメチレン基を有する化合物としては、例えば、アルキル基を有する芳香族炭化水素類 (例えば、トルエン、o-, m-又はp-キシレン、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン (メシチレン)、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン (デュレン)、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチルベンゼン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、o-, m-又はp-エチルトルエン、ブチルベンゼン、1, 4-ジエチルベンゼン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、1, 5-ジメチルナフタレン、2, 5-ジメチルナフタレン、1-メチルアントラセン、2-メチルアントラセン、9-メチルアントラセン、ジメチルアントラセン、トリメチルアントラセン、4, 4'-ジメチルビフェニル、ジベンジル、ジフェニルメタン、トリフェニルメタンなど)、環状メチレン基を有する芳香族炭化水素類 (例えば、インダン、インデン、テトラリン、ジヒドロナフタレン、フルオレン、フェナレンなどの5~8員環が縮合した縮合多環式芳香族

炭化水素類など)、アルキル基を有する複素環化合物(例えば、2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-メチルピラン、3-メチルピラン、4-メチルピラン、3, 4-ジメチルピラン、4-メチルクロマン、6-メチルクロマン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジンなどのピコリン、2, 3-ジメチルピリジンなどのルチジン、2, 4, 6-トリメチルピリジンなどのコリジン、2-エチルピリジン、3-エチルピリジン、4-エチルピリジン、メチルキノリン、メチルインドールなど)などが例示できる。好ましい化合物(d)には、ベンジル位にメチル基又はメチレン基を有する化合物が含まれる。

【0043】(e)カルボニル基の隣接部位に(活性)メチル基又はメチレン基を有する化合物には、例えば、アルデヒド類(e1)、ケトン類(e2)、カルボン酸又はその誘導体(e3)などが含まれる。アルデヒド類(e1)には、例えば、脂肪族アルデヒド類(例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ペンチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、オクチルアルデヒド、ノニルアルデヒド、デシルアルデヒドなどの炭素数2~12程度の脂肪族モノアルデヒド、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、アジピンアルデヒド、セバシンアルデヒドなどの脂肪族ポリアルデヒドなど)、芳香族アルデヒド類(例えば、ベンズアルデヒド、アニスアルデヒドなど)、脂環族アルデヒド類(例えば、ホルミルシクロヘキサン、シクロネラルなど)、橋架け環式アルデヒド類(例えば、ホルミルノルボルネンなど)、複素環式アルデヒド類(例えば、ニコチンアルデヒド、フルフラールなど)などが含まれる。

【0044】ケトン類(e2)としては、例えば、脂肪族ケトン類(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-tert-ブチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、4-オクタノン、2-ノナノン、2-デカノンなど)、環状ケトン類(例えば、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、ジメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、イソホロン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロノナノン、シクロデカノン、シクロヘキサジオン、シクロオクタジオンなどの非芳香族性環状モノ又はポリケトン類; α -テトラロン、 β -テトラロン、インダノンなどの芳香族性環を備えた環状ケトン類など)、橋架け環式ケトン類(例えば、ピノカンホン、ピノカルボンなど)、芳香族ケトン類(例えば、アセトフェノン、プロピオフェノンなど)、複素環式ケトン類(例えば、ピロリドン、ピペリドンなど)などが例示できる。

【0045】カルボン酸又はその誘導体(e3)には、例

えば、脂肪族ジカルボン酸又はその誘導体(例えば、マロン酸又はそのエステル、コハク酸又はそのエステル、グルタル酸又はそのエステルなど)などが含まれる。

【0046】これらの基質には、適当な官能基、例えば、ハロゲン原子、オキソ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アルキル基、アリル基などのアルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ビニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アミド基、ニトロ基、ニトリル基、アシルアミノ基、メルカプト基、スルフォニル基、スルフィニル基、スルフィド基、フォスフィノ基などが置換されていてよい。

【0047】このような(a)~(e)の基質では、メチル基若しくはメチレン基の炭素原子又はメチン炭素原子にニトロ基又はカルボキシ基を導入できる。特に、化合物(c)のメチン炭素原子、例えば、橋架け環式炭化水素の環状メチン炭素原子にニトロ基又はカルボキシ基を円滑に導入でき、高い転化率および選択率で橋架け環式炭化水素のニトロ化合物又はカルボキシ化合物を得ることができる。橋架け環式炭化水素類のうち、例えば、アダマンタンを、前記触媒の存在下、窒素酸化物と接触させると、1-ニトロアダマンタン及び/又は1, 3-ジニトロアダマンタン及び/又は1, 3, 5-トリニトロアダマンタンなどを得ることができ、一酸化炭素および酸素と接触させると、1-カルボキシアダマンタン及び/又は1, 3-ジカルボキシアダマンタン及び/又は1, 3, 5-トリカルボキシアダマンタンなどを得ることができる。また、アダマンタンを、前記触媒の存在下、窒素酸化物、一酸化炭素及び酸素と接触させることにより、1-カルボキシ-3-ニトロアダマンタン、1-カルボキシ-3, 5-ジニトロアダマンタン、1, 3-ジカルボキシ-5-ニトロアダマンタンなどを生成できる。さらに、1-メチルアダマンタンを、窒素酸化物と接触させると、1-メチル-3-ニトロアダマンタンなどを得ることができ、一酸化炭素および酸素と接触させると、1-カルボキシ-3-メチルアダマンタンなどを得ることができる。

【0048】また、(d)芳香族性環の隣接部位にメチル基又はメチレン基を有する化合物では、ベンジル位にニトロ基又はカルボキシ基を円滑に導入できる。ベンジル位にメチル基又はメチレン基を有する化合物のうち、例えば、トルエンを、前記触媒の存在下、窒素酸化物と接触させるとニトロメチルベンゼンなどを得ることができ、一酸化炭素及び酸素と接触させると、フェニル酢酸を得ることができる。基質としてエチルベンゼンを用いると、1-ニトロエチルベンゼン、1-フェニルプロピオン酸などを得ることができる。また、本発明の方法をフルオレンに適用すると、9-カルボキシフルオレンを得ることができる。

【0049】[各成分の割合]前記式(1)で表される

イミド化合物の使用量は、広い範囲、例えば、基質1モルに対して0.0001モル(0.01モル%)~1モル(100モル%)、好ましくは0.001モル(0.1モル%)~0.5モル(50モル%)、さらに好ましくは0.01~0.30モル程度の範囲から選択でき、0.01~0.25モル程度である場合が多い。また、助触媒の使用量は、広い範囲、例えば、基質1モルに対して0.0001モル(0.01モル%)~0.7モル(70モル%)、好ましくは0.0001~0.5モル、さらに好ましくは0.001~0.3モル程度の範囲から選択でき、0.0005~0.1モル(例えば、0.005~0.1モル)程度である場合が多い。なお、式(1)で表されるイミド化合物に対する助触媒の割合は、反応速度、選択率を損なわない範囲で選択でき、例えば、イミド化合物1モルに対して、助触媒0.001~10モル、好ましくは0.005~5モル、さらに好ましくは0.01~3モル程度であり、0.01~5モル程度である場合が多い。

【0050】窒素酸化物の使用量は、ニトロ基の導入量に応じて選択でき、例えば、基質1モルに対して1モル以上(例えば、1~50モル)、好ましくは1.5~30モル程度の範囲から選択でき、通常、2~25モル程度である場合が多い。一酸化炭素の使用量は、例えば、基質1モルに対して1モル以上(例えば、1~1000モル)の範囲から選択でき、好ましくは過剰モルであり、例えば、1.5~100モル(例えば、2~50モル)、さらに好ましくは2~30モル(例えば、5~25モル)程度である。酸素の使用量は、例えば、基質1モルに対して0.5モル以上(例えば、0.5~100モル)、好ましくは0.5~30モル、さらに好ましくは0.5~25モル程度の範囲から選択できる。

【0051】なお、連続式反応において、過剰量の一酸化炭素および酸素を用いる場合、一酸化炭素及び酸素を循環などにより、反応系に連続的に供給して使用できる。

【0052】一酸化炭素(CO)と酸素(O₂)との割合は、双方の成分がそれぞれ前記範囲である限り広い範囲、例えば、CO/O₂=1/99~99.99/0.01(モル%) [例えば、70/30~99/1(モル%)]程度の範囲から選択してもよく、酸素に対して一酸化炭素を多く用いる方が有利である。COとO₂との割合は、通常、CO/O₂=1/99~99/1(モル%) [例えば、10/90~99/1(モル%)]程度の範囲から選択でき、好ましくは30/70~98/2(モル%)、さらに好ましくは50/50~95/5(モル%)、特に60/40~90/10(モル%)程度である。

【0053】また、供給ラインにおける一酸化炭素と酸素との容積割合は、例えば、CO/O₂=1/99~99.99/0.01(容積%) [例えば、70/30~

99/1(容積%)]程度の範囲から選択でき、通常、1/99~99/1(容積%)、好ましくは30/70~98/2(容積%)、さらに好ましくは50/50~95/5(容積%)、特に60/40~90/10(容積%)程度である。

【0054】【ニトロ化、カルボキシル化反応】ニトロ化反応及び/又はカルボキシル化反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行うことができる。溶媒としては、反応に不活性な溶媒、例えば、有機酸(例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸など)、ニトリル類(例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなど)、アミド類(例えば、ホルムアミド、ジメチルホルムアミドなど)、アルコール類(例えば、エタノール、プロパノール、ブタノール、*t*-ブタノール、*t*-アミルアルコールなど)、脂肪族炭化水素(例えば、ヘキサン、オクタンなど)、芳香族炭化水素(例えば、ベンゼンなど)、有機ハロゲン化合物(例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素; クロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などのハロゲン置換カルボン酸; クロロ酢酸無水物などのハロゲン置換酸無水物; クロロ酢酸メチル、クロロ酢酸エチルなどのハロゲン置換エステルなど)、ニトロ化合物(例えば、ニトロメタン、ニトロベンゼンなど)、エステル類(例えば、酢酸エチルなど)、エーテル類(例えば、ジメチルエーテルなど)、これらの混合溶媒などが挙げられる。好ましい溶媒には、カルボン酸(例えば、酢酸、プロピオン酸など)、有機ハロゲン化合物、ニトリル類などが含まれる。また、2種以上の溶媒を混合して用いることにより、収率や選択率を向上させることができる。そのような溶媒としては、例えば、ニトリル類及び有機ハロゲン化合物より選ばれた少なくとも1種の溶媒を含む混合溶媒(例えば、ニトリル類と有機ハロゲン化合物との混合溶媒、ニトリル類と有機酸との混合溶媒など)などが挙げられる。溶媒を組合せて用いる場合、これらの溶媒の混合割合は広い範囲から選択でき、例えば、主たる第一の溶媒と他の溶媒との割合は、前者/後者=1/99~99/1(重量比)、好ましくは5/95~95/5(重量比)、さらに好ましくは10/90~90/10(重量比)(例えば、15/85~85/15(重量比))程度である。

【0055】なお、本発明では、比較的温和な条件下であっても、反応が円滑に進行する。反応温度は、反応の種類、イミド化合物や基質の種類などに応じて適宜選択できる。例えば、ニトロ化を行う場合の反応温度は、0℃~150℃、好ましくは25~125℃、さらに好ましくは30~100℃程度の範囲から選択でき、比較的低温、例えば、20~60℃であっても反応は円滑に進行する。また、カルボキシル化を行う場合の反応温度は、例えば、0~200℃、好ましくは10~150℃

(例えば、10～120℃)、さらに好ましくは10～100℃(例えば、10～80℃)程度の範囲から選択できる。また、反応は、常圧又は加圧下で行うことができる。

【0056】反応剤として窒素酸化物を用いる場合、酸素存在下で反応させるとニトロアルコール類やアルコール類が生成する場合があるが、前記ニトロアルコール類も本発明のニトロ化合物に含まれる。

【0057】本発明の方法は、基質をニトロ化及び／又はカルボキシル化して、基質に対応するニトロ化合物及び／又はカルボキシ化合物を効率よく得るのに有用であり、温和な条件下であっても、高い転化率及び選択率で前記化合物を得ることができる。特に、反応剤として一酸化炭素と酸素との混合物を用いる場合、基質に直接カルボキシル基を導入でき、カルボキシル基の導入量に応じて、基質よりも炭素数が多いカルボキシ化合物を得ることができる。そのため、本発明では、前記触媒の存在下、基質と、一酸化炭素及び酸素とを接触させて、少ない反応工程数でカルボキシ化合物を得ることができる。

【0058】反応は、バッチ式、セミバッチ式、連続式のいずれの方式でも行うことができる。反応終了後、反応生成物は、慣用の分離精製手段、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、吸着、カラムクロマトグラフィーなどの分離精製手段やこれらを組み合わせた手段により容易に分離精製できる。

【0059】[アダマンタン誘導体] 前記式(2)及び式(3)で表されるアダマンタン誘導体において、ヒドロキシメチル基(ヒドロキシメチル基のうちヒドロキシル基に相当する部位)の保護基としては、例えば、*t*-ブチル基、シクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基など)、アリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル基など)、アラルキル基(例えば、ベンジル基、2,6-ジクロロベンジル基、3-プロモベンジル基、2-ニトロベンジル基、4-ジメチルカルバモイルベンジル基、トリフェニルメチル基などの置換基を有していてもよいベンジル基など)、テトラヒドロピラニル基、アシル基[例えば、飽和脂肪族アシル基(例えば、アセチル、プロピオニル、イソプロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などのC₂₋₆ 飽和脂肪族アシル基、好ましくはC₂₋₄ 飽和脂肪族アシル基など)、芳香族アシル基(例えば、ベンゾイル、*p*-フェニルベンゾイル、フタロイル、ナフトイルなどのC₇₋₁₃ 芳香族アシル基など)、脂環式アシル基(シクロアルキル-カルボニル基:例えば、シクロヘキシルカルボニル基など)など]、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロピルオキシカルボニル、イソプロピルオキシカルボニル、イソブチルオキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル基などのC₁₋₆ アルコキシ-カルボニル基など)、アラルキルオキシカルボニル基(例えば、ベンジ

ルオキシカルボニル基、メトキシベンジルオキシカルボニル基など)、置換基を有していてもよいカルバモイル基(例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどの、C₁₋₆ アルキル基、C₆₋₁₄ アリール基などの置換基を有していてもよいカルバモイル基など)、ジアルキルホスフィノチオイル基(例えば、ジメチルホスフィノチオイル基など)、ジアリールホスフィノチオイル基(例えば、ジフェニルホスフィノチオイル基など)などが挙げられる。
好ましいヒドロキシメチル基の保護基には、アシル基(特にC₂₋₆ 飽和脂肪族アシル基、なかでもC₂₋₄ 飽和脂肪族アシル基など)、C₁₋₆ アルコキシ-カルボニル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基等が含まれる。

【0060】アミノ基の保護基には、例えば、前記ヒドロキシル基の保護基の項で例示の*t*-ブチル基、アラルキル基、非重合性のアシル基[例えば、飽和脂肪族アシル基(例えば、C₂₋₆ 飽和脂肪族アシル基、特にC₂₋₄ 飽和脂肪族アシル基など)、芳香族アシル基(例えば、C₇₋₁₃ 芳香族アシル基など)、脂環式アシル基]、アルコキシカルボニル基(例えば、C₁₋₆ アルコキシ-カルボニル基など)、アラルキルオキシカルボニル基、ジアルキルホスフィノチオイル基、ジアリールホスフィノチオイル基などが含まれる。好ましいアミノ基の保護基には、非重合性のアシル基[例えば、C₂₋₆ 飽和脂肪族アシル基(特に、C₂₋₄ 飽和脂肪族アシル基)、C₇₋₁₃ 芳香族アシル基など]、アルコキシカルボニル基(特に、C₁₋₆ アルコキシ-カルボニル基など)などが含まれる。

【0061】N-置換アミノ基としては、例えば、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ基などのモノ又はジC₁₋₆ アルキルアミノ基(好ましくはモノ又はジC₁₋₄ アルキルアミノ基など)などが挙げられる。

【0062】カルボキシル基の保護基には、例えば、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、ヘキシルオキシ基などのC₁₋₁₀ アルコキシ基、好ましくはC₁₋₆ アルコキシ基、特にC₁₋₄ アルコキシ基など)、シクロアルキルオキシ基(例えば、シクロヘキシルオキシ基など)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基など)、アラルキルオキシ基(例えば、ベンジルオキシ基、ジフェニルメチルオキシ基など)、トリアルキルシリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基など)、置換基を有していてもよいアミノ基[アミノ基; N-置換アミノ基(例えば、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ基などのモノ又はジC₁₋₆ アルキルアミノ基など)]、ヒドラジノ基、アルコキシカルボニルヒドラジノ基(例えば、*t*-ブトキシカルボニルヒドラジノ基な

ど)、アラルキルオキシカルボニルヒドラジノ基(例えば、ベンジルオキシカルボニルヒドラジノ基など)などが含まれる。好ましいカルボキシル基の保護基としては、アルコキシ基(特に、C₁₋₆アルコキシ基など)、置換基を有していてもよいアミノ基(N-置換アミノ基、特に、モノ又はジC₁₋₆アルキルアミノ基など)などが挙げられる。

【0063】アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル基などのC₁₋₆アルキル基(好ましくはC₁₋₄アルキル基、さらに好ましくはメチル基又はエチル基)が含まれる。

【0064】式(3)で表される化合物において、カルバモイル基の置換基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル基などのC₁₋₆アルキル基、フェニル、ナフチル基などのC₆₋₁₄アリール基などが挙げられる。置換オキシカルボニルアミノ基には、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、プロポキシカルボニルアミノ、ブトキシカルボニルアミノ基などのC₁₋₆アルコキシカルボニルアミノ基、フェニルオキシカルボニルアミノ、ナフチルオキシカルボニルアミノ基などのC₆₋₁₄アリールオキシカルボニルアミノ基、ベンジルオキシカルボニルアミノ基などのC₇₋₁₅アラルキルオキシカルボニルアミノ基などが含まれる。飽和脂肪族アシルアミノ基としては、例えば、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、イソプロピオニルアミノ、ブチリルアミノ、イソブチリルアミノ、バレリルアミノ、イソバレリルアミノ、ピバロイルアミノ基などのC₂₋₆飽和脂肪族アシルアミノ基、好ましくはC₂₋₄飽和脂肪族アシルアミノ基などが挙げられる。芳香族アシルアミノ基には、例えば、ベンゾイルアミノ、ナフトイルアミノ基などのC₇₋₁₃芳香族アシルアミノ基などが含まれる。置換オキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル基などのC₁₋₆アルコキシカルボニル基、フェニルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル基などのC₆₋₁₄アリールオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基などのC₇₋₁₅アラルキルオキシカルボニル基などが含まれる。アミノ基の置換基としてのアルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル基などのC₁₋₆アルキル基などが挙げられる。

【0065】好ましいX¹としては、ニトロ基、アミノ基、C₂₋₆アシルアミノ基(C₂₋₆アシル基で保護されたアミノ基に相当)、C₁₋₆アルコキシカルボニルアミノ基(C₁₋₆アルコキシカルボニル基で保護されたアミノ基に相当)、カルボキシル基、C₁₋₁₀アルコキシカルボニル基(C₁₋₁₀アルコキシ基で保護されたカルボキシル基に相当)(特に、C₁₋₆アルコキシカルボニル基)、置換基を有していてもよいカルバモイル基

(置換基を有していてもよいアミノ基で保護されたカルボキシル基に相当)、ヒドロキシメチル基、イソシアナト基が挙げられる。好ましいX²としては、X¹の種類に応じて、アミノ基、C₂₋₆アシルアミノ基(C₂₋₆アシル基で保護されたアミノ基に相当)、C₁₋₆アルコキシカルボニルアミノ基(C₁₋₆アルコキシカルボニル基で保護されたアミノ基に相当)、ヒドロキシメチル基、イソシアナト基などが例示できる。好ましいX³、X⁴としては、水素原子、アルキル基、ニトロ基、アミノ基、C₂₋₆アシルアミノ基、C₁₋₆アルコキシカルボニルアミノ基、カルボキシル基、C₁₋₁₀アルコキシカルボニル基(特に、C₁₋₆アルコキシカルボニル基)、置換基を有していてもよいカルバモイル基、ヒドロキシメチル基、イソシアナト基などが挙げられる。

【0066】好ましいX⁵には、置換基を有していてもよいカルバモイル基、C₁₋₆アルコキシカルボニルアミノ基、C₂₋₆飽和脂肪族アシルアミノ基、C₇₋₁₃芳香族アシルアミノ基などが含まれる。好ましいX⁶には、X⁵の種類に応じて、カルボキシル基、C₁₋₁₀アルコキシカルボニル基、アミノ基、C₂₋₆アシルアミノ基、C₁₋₆アルコキシカルボニルアミノ基、ニトロ基などが含まれる。好ましいX⁷、X⁸には、前記好ましいX³、X⁴として例示した置換基などが含まれる。このような新規なアダマンタン誘導体において、酸性基、塩基性を有する場合には塩を形成していてもよい。

【0067】式(2)で表される化合物のうち、ニトロ基含有アダマンタン誘導体としては、例えば、1-アミノ-3-ニトロアダマンタン、1-アミノ-3-メチル-5-ニトロアダマンタン、1-アミノ-3, 5-ジメチル-7-ニトロアダマンタン、1-アミノ-3, 5-ジニトロアダマンタン、1-メトキシカルボニルアミノ-3-ニトロアダマンタン、1, 3-ビス(メトキシカルボニルアミノ)-5-ニトロアダマンタン、1-メトキシカルボニルアミノ-3, 5-ジニトロアダマンタン、1-エトキシカルボニルアミノ-3-ニトロアダマンタン、1-アセチルアミノ-3-ニトロアダマンタン、1-アセチルアミノ-3, 5-ジニトロアダマンタン、1, 3-ビス(アセチルアミノ)-5-ニトロアダマンタン、1-ヒドロキシメチル-3-ニトロアダマンタン、1-イソシアナト-3-ニトロアダマンタンなどが例示できる。保護基により保護されていてもよいアミノ基又はN-置換アミノ基を有するアダマンタン誘導体としては、例えば、1-アミノ-3-イソシアナトアダマンタン、1-アミノ-3-イソシアナト-5-メチルアダマンタン、1-イソシアナト-3-メトキシカルボニルアミノアダマンタン、1-イソシアナト-3-(N-メチルアミノ)アダマンタン、1-アセチルアミノ-3-イソシアナトアダマンタンなどが挙げられる。保護基により保護されていてもよいカルボキシル基を有するアダマンタン誘導体には、例えば、1-カルボキシー-3

ーヒドロキシメチルアダマンタン、1, 3-ジカルボキシ-5-ヒドロキシメチルアダマンタン、1-カルボキシ-3, 5-ビス(ヒドロキシメチル)アダマンタン、1-カルボキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルアダマンタン、1-ヒドロキシメチル-3-メトキシカルボニルアダマンタン、1-エトキシカルボニル-3-ヒドロキシメチルアダマンタン、1-ヒドロキシメチル-3-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタン、1-イソシアナト-3-メトキシカルボニルアダマンタン、1-イソシアナト-3-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタンなどが含まれる。保護基により保護されていてもよいヒドロキシメチル基を有するアダマンタン誘導体には、例えば、1-アセチルオキシメチル-3-イソシアナトアダマンタン、1-プロピオニルオキシメチル-3-イソシアナトアダマンタンなどが含まれる。

【0068】式(3)で表されるアダマンタン誘導体のうち、置換基を有していてもよいカルバモイル基を有するアダマンタンとしては、例えば、1-カルボキシ-3-(N-メチルカルバモイル)アダマンタン、1-カルボキシ-3-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタン、1-カルボキシ-3-メチル-5-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタン、1-メトキシカルボニル-3-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタン、1-アミノ-3-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタン、1-アセチルアミノ-3-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタン、1-メトキシカルボニルアミノ-3-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタン、1-(N, N-ジメチルカルバモイル)-3-ニトロアダマンタンなどが例示できる。ニトロ基を有するアダマンタン誘導体には、例えば、1-メトキシカルボニル-3-ニトロアダマンタン、1, 3-ビス(メトキシカルボニル)-5-ニトロアダマンタン、1-メトキシカルボニル-3, 5-ジニトロアダマンタン、1-メトキシカルボニル-3-メチル-5-ニトロアダマンタン、1-エトキシカルボニル-3-ニトロアダマンタン、1-ニトロ-3-プロポキシカルボニルアダマンタン、1-ニトロ-3-フェノキシカルボニルアダマンタンなどが含まれる。置換オキシカルボニルアミノ基を有するアダマンタン誘導体には、例えば、1-メトキシカルボニル-3-メトキシカルボニルアミノアダマンタン、1-メトキシカルボニル-3-メトキシカルボニルアミノ-5-メチルアダマンタン、1-エトキシカルボニル-3-エトキシカルボニルアミノアダマンタン、1-ヒドロキシメチル-3-メトキシカルボニルアミノアダマンタン、1-アミノ-3-

メトキシカルボニルアミノアダマンタン、1-アミノ-3-メトキシカルボニルアミノ-5-メチルアダマンタン、1-アセチルアミノ-3-メトキシカルボニルアミノアダマンタン、1-アセチルアミノ-3-エトキシカルボニルアミノアダマンタンなどが含まれる。飽和脂肪族又は芳香族アミノ基を有するアダマンタン誘導体としては、例えば、1-アセチルアミノ-3-カルボキシアダマンタン、1, 3-ビス(アセチルアミノ)-5-カルボキシアダマンタン、1-アセチルアミノ-3, 5-ジカルボキシアダマンタン、1-アセチルアミノ-3-カルボキシ-5-メチルアダマンタン、1-ベンゾイルアミノ-3-カルボキシアダマンタン、1-アセチルアミノ-3-ヒドロキシメチルアダマンタン、1-アセチルアミノ-3-アミノアダマンタン、1, 3-ビス(アセチルアミノ)-5-アミノアダマンタン、1-アセチルアミノ-3, 5-ジアミノアダマンタン、1-アセチルアミノ-3-(N, N-ジメチルアミノ)アダマンタン、1-アセチルアミノ-3-(N-メチルアミノ)アダマンタンなどが挙げられる。

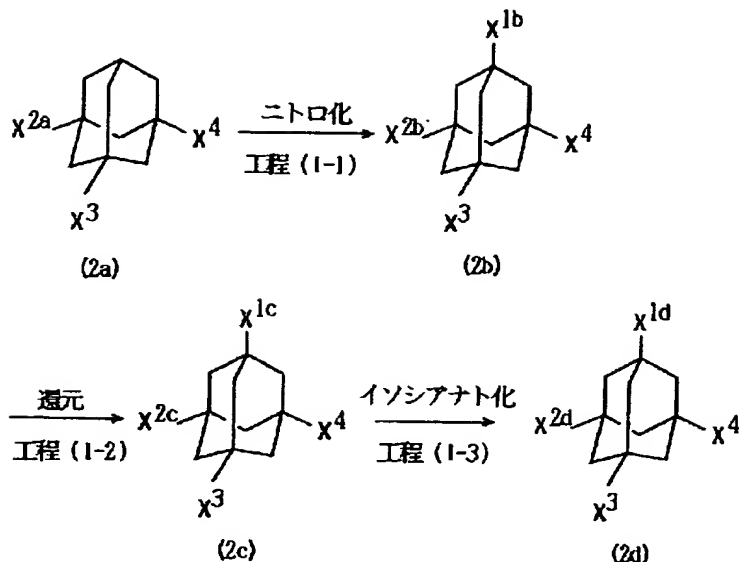
【0069】前記式(2)又は(3)で表されるアダマンタン誘導体は、他の置換基、例えば、ハロゲン原子、オキソ基、ヒドロキシアルキル基(例えば、2-ヒドロキシエチル基などのヒドロキシC₂₋₄アルキル基など)、アシル基(例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などのC₁₋₆アシル基など)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、1-ブトキシカルボニル、ヘキシルカルボニル基などのC₁₋₆アルコキシカルボニル基など)、シアノ基などの置換基を有していてもよい。

【0070】[アダマンタン誘導体の製造] 前記式(2)及び(3)で表されるアダマンタン誘導体を含め、アダマンタン骨格の橋頭位のメチン炭素原子に、ニトロ基、保護基により保護されていてもよいアミノ基またはN-置換アミノ基、保護基により保護されていてもよいカルボキシ基、保護基により保護されていてもよいヒドロキシメチル基、及びイソシアナト基からなる群から選択された少なくとも2つの置換基を有するアダマンタン誘導体は、例えば、下記反応工程式(I)、(II)又は反応工程式(I)と(II)とを組み合わせることにより得ることができる。

【0071】反応工程式(I)

【0072】

【化16】



(式中、 X^{1b} はニトロ基を示し、 X^{1c} はアミノ基を示し、 X^{1d} はイソシアナト基を示し、 X^{2a} 、 X^{2b} 、 X^{2c} 、 X^{2d} は水素原子、ニトロ基、保護基により保護されてい

てもよいアミノ基若しくはN-置換アミノ基、保護基により保護されていてもよいカルボキシル基、保護基によ

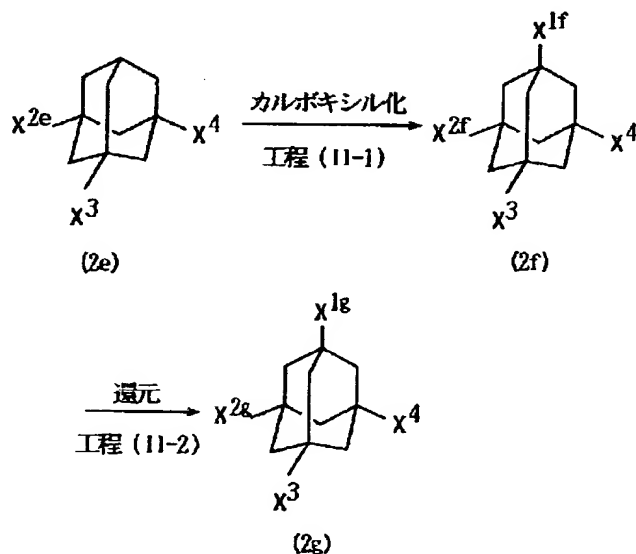
り保護されていてもよいヒドロキシメチル基、又はイソ

シアナト基を示す。 X^3 、 X^4 は前記に同じ)

20 反応工程式 (II)

【0073】

【化17】



(式中、 X^{1f} はカルボキシル基を示し、 X^{1g} はヒドロキシメチル基を示し、 X^{2e} 、 X^{2f} 、 X^{2g} は水素原子、ニトロ基、保護基により保護されていてもよいアミノ基若しくはN-置換アミノ基、保護基により保護されていてもよいカルボキシル基、保護基により保護されていてもよいヒドロキシメチル基、又はイソシアナト基を示す。 X^3 、 X^4 は前記に同じ)。

【0074】反応工程式 (I) における工程 (I-1) のニトロ化 (化合物 (2a) を化合物 (2b) へ導くニトロ化反応) は、前記のニトロ化法、すなわち、式 (1) で表されるイミド化合物の存在下、基質と、少なくとも窒素

40 酸化物とを接触させる方法により行うことができる。ニトロ化により、橋頭位のメチン炭素原子にニトロ基を導入できる。なお、化合物 (2a) における X^{2a} が水素原子である場合、反応条件により、 X^{2a} をもニトロ基に変換できる。例えば、アダマンタンをニトロ化すると、前記のように1-ニトロアダマンタン及び/又は1, 3-ジニトロアダマンタンを得ることができる。また、1-ニトロアダマンタン、1-カルボキシアダマンタン、1-ヒドロキシアダマンタンをニトロ化すると、それぞれ、1, 3-ジニトロアダマンタン、1-カルボキシー3-ニトロアダマンタン、1-ヒドロキシ-3-ニトロアダ

マンタンを得ることができる。工程 (I-2) の還元 (化合物 (2b) を化合物 (2c) へ導く還元反応) は、慣用の方法、例えば、還元剤として水素を用いる接触水素添加法、水素化還元剤を用いる還元法などにより行うことができる。接触水素添加法では、触媒として、例えば、白金、パラジウム、ニッケル、コバルト、鉄、銅などの金属単体や、これらの金属元素を含む化合物 (例えば、酸化白金、パラジウム黒、パラジウム炭素、亜クロム酸銅など) を用いることができる。触媒の使用量は、基質 1 モルに対して、通常、0.02~1 モル程度である場合が多い。また、接触水素添加法では、反応温度は、例えば、-20~100℃ (例えば、0~90℃) 程度であってもよい。水素圧は、通常、1~100 気圧 (例えば、1~50 気圧) である場合が多い。

【0075】水素化還元剤を用いる還元法において、用いられる水素化還元剤としては、例えば、水素化アルミニウム、水素化アルミニウムリチウム、水素化トリアルコキシアルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、ジボラン、ビス-3-メチル-2-ブチルボラン、金属 (亜鉛、スズ、鉄) -酸、スルフィド類、ヒドラジンなどが挙げられる。水素化還元剤を用いる還元は、無水塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素などのルイス酸の存在下で行うこともできる。水素化還元剤の使用量は、基質 1 モルに対して、通常、1 モル以上 (例えば、1~10 モル程度) である場合が多い。水素化還元剤を用いる還元法において、反応温度は、通常、0~200℃ (例えば、0~170℃) 程度である場合が多い。

【0076】なお、前記還元反応 (接触水素添加法、水素化還元剤を用いる方法による反応) は、還元反応に不活性な溶媒 (例えば、メタノールなどのアルコール類のほか、前記ニトロ化反応の項で例示のカルボン酸、エーテル類、エステル類、アミド類など) の存在下で行ってもよい。また、接触水素添加法により還元反応を行う際、触媒活性を向上させるため、反応系に塩酸などの酸を添加してもよい。

【0077】この還元反応により、化合物 (2b) におけるニトロ基 X^{1a} がアミノ基に変換される。化合物 (2b) において、 X^{2a} がニトロ基である場合には、反応条件により、このニトロ基もアミノ基に変換できる。例えば、1-ニトロアダマンタンを還元すると 1-アミノアダマンタンが得られ、1, 3-ジニトロアダマンタンを還元すると、1-アミノ-3-ニトロアダマンタン及び/又は 1, 3-ジアミノアダマンタンを得ることができる。さらに、1-カルボキシ-3-ニトロアダマンタン、1-ヒドロキシメチル-3-ニトロアダマンタンを還元すると、それぞれ、1-アミノ-3-カルボキシアダマンタン、1-アミノ-3-ヒドロキシメチルアダマンタンを得ることができる。

【0078】工程 (I-3) のイソシアナト化 (化合物 (2c) を化合物 (2d) へ導く反応) は、慣用の方法、例え

ば、ホスゲンを用いる方法により行うことができる。化合物 (2c) とホスゲンとの反応は、例えば、溶媒の存在又は不存在下、-10℃~100℃程度の温度で行うことができる。ホスゲンの使用量は、化合物 (2c) 1 モルに対して、例えば 0.8~10 モル、好ましくは 1~2 モル程度である。上記反応により、化合物 (2c) のアミノ基 X^{1a} をイソシアナト基に変換できる。なお、化合物 (2c) における X^{2a} がアミノ基である場合には、条件により、このアミノ基もイソシアナト基に変換できる。例えば、1-アミノアダマンタンをイソシアナト化することにより、1-イソシアナトアダマンタンを得ることができる。また、1-アミノ-3-ニトロアダマンタン、1, 3-ジアミノアダマンタン、1-アミノ-3-カルボキシアダマンタン、1-アミノ-3-ヒドロキシメチルアダマンタンをイソシアナト化反応に供すると、それぞれ、1-イソシアナト-3-ニトロアダマンタン、1, 3-ジイソシアナトアダマンタン、1-イソシアナト-3-カルボキシアダマンタン、1-イソシアナト-3-ヒドロキシメチルアダマンタンが得られる。

【0079】反応工程式 (II) における工程 (II-1) のカルボキシル化 (化合物 (2e) を化合物 (2f) へ導く反応) は、前記のカルボキシル化法、すなわち、式 (1) で表されるイミド化合物の存在下、基質と、少なくとも一酸化炭素及び酸素とを接触させる方法により行うことができる。カルボキシル化により、化合物 (2e) の橋頭位のメチン炭素原子にカルボキシル基を導入できる。なお、化合物 (2e) における X^{2a} が水素原子である場合には、反応条件により、 X^{2a} をもカルボキシル基に変換できる。例えば、アダマンタンをカルボキシル化すると、前記のように、1-カルボキシアダマンタン、1, 3-ジカルボキシアダマンタンを生成できる。また、1-カルボキシアダマンタン、1-ニトロアダマンタンをカルボキシル化することにより、それぞれ、1, 3-ジカルボキシアダマンタン、1-カルボキシ-3-ニトロアダマンタンを得ることができる。

【0080】工程 (II-2) の還元 (化合物 (2f) を化合物 (2g) へ導く反応) は、慣用の方法、例えば、前記工程 (I-2) の項で記載した、還元剤として水素を用いる接触水素添加法、水素化還元剤を用いる方法などにより行うことができる。本工程において、好ましい水素化還元剤には、水素化ホウ素ナトリウム-ルイス酸、水素化アルミニウム、水素化アルミニウムリチウム、水素化トリアルコキシアルミニウムリチウム、ジボランなどが含まれる。この還元反応により、化合物 (2f) のカルボキシル基 X^{1a} をヒドロキシメチル基に変換できる。また、化合物 (2f) における X^{2a} もカルボキシル基である場合には、反応条件により、このカルボキシル基もヒドロキシメチル基に変換が可能である。例えば、1-カルボキシアダマンタンを還元すると、1-ヒドロキシメチルアダマンタンを得ることができ、1, 3-ジカルボキシア

アダマンタンを還元すると、1-カルボキシ-3-ヒドロキシメチルアダマンタン及び/又は1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)アダマンタンが得られる。

【0081】なお、基質の種類に応じて、前記各工程の前後や、それぞれの反応過程で、反応成分や反応生成物のヒドロキシメチル基(ヒドロキシメチル基のうちのヒドロキシル基に相当する部位)、アミノ基、カルボキシル基は前記保護基により保護してもよい。ヒドロキシメチル基の保護基、アミノ基の保護基、カルボキシル基の保護基の導入、脱離は、慣用の方法、例えば、必要により、酸、アルカリ、イオン交換樹脂、水素化分解用触媒などをを用いた、エステル化、アミド化、カーバメート化、カーボネート化、加水分解、水素化分解などの反応を利用して行うことができる。

【0082】ヒドロキシメチル基やアミノ基の保護基として、例えば、アシル基を用いる場合(アシルオキシメチル基、アシルアミノ基を形成する場合)、基質にアシル化剤を作用させることにより、基質のヒドロキシメチル基、アミノ基を保護できる。アシル化剤としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、 n -酪酸、イソ酪酸、吉草酸、ピバリン酸などの C_{2-6} 脂肪族1価カルボン酸(好ましくは C_{2-4} カルボン酸)、およびこれらの反応性誘導体[例えば、酸無水物(例えば、無水酢酸、無水吉草酸など)、酸ハロゲン化物(例えば、塩化アセチル、塩化プロピオニル、塩化ブチリルなどの酸塩化物など)]などが例示できる。アシル化剤として酸無水物、酸ハロゲン化物を用いる場合には、反応で副生する酸を捕捉するため、塩基の存在下で反応を行う場合が多い。前記塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化バリウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩、炭酸バリウムなどのアルカリ土類金属の炭酸塩、炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属の炭酸水素塩などの無機塩基; トリエチルアミン、 N -メチルピペリジンなどの三級アミン、ピリジンなどの含窒素塩基性複素環化合物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属のアルコキシドなど)などの有機塩基が挙げられる。アシル化剤は単独で又は二種以上組み合わせ用いることができる。例えば、1-アミノ-3-ニトロアダマンタンに、塩基の存在下、塩化アセチルを作用させることにより、1-アセチルアミノ-3-ニトロアダマンタンを得ることができる。

【0083】ヒドロキシメチル基やアミノ基の保護基として置換オキシカルボニル基を用いる場合には、例えば、基質にハロ炭酸エステルを反応させることにより、前記ヒドロキシル基、アミノ基を保護でき、カーボネート基又はカーバメート基を有する化合物を得ることができる。この反応は、通常、塩基の存在下で行われる。塩基としては前記例示のものを使用できる。ヒドロキシメ

チル基の保護基としてカルバモイル基を用いる場合には、例えば、基質に、必要に応じて、例えば前記例示の塩基の存在下、イソシアネート化合物を反応させることにより、ヒドロキシメチル基を保護でき、カルバモイルオキシ基を有する化合物を得ることができる。

【0084】また、 N -置換アミノ基を有するアダマンタン誘導体は、例えば、基質に、ハロゲン化炭化水素(例えば、ヨードメタン、ヨードエタン、ヨードブタン、プロモメタン、プロモエタン、プロモブタン、クロロメタン、クロロエタンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素など)を反応させることにより得ることができる。この反応は、脱ハロゲン化水素剤の存在下行うことができる。脱ハロゲン化水素剤としては、通常、例えば、前記例示の塩基を用いる場合が多い。反応は、この反応に不活性な溶媒中で行ってもよい。このような溶媒としては、前記ニトロ化反応の項で例示のハロゲン化炭化水素類、エーテル類、エステル類、アミド類などを用いることができる。

【0085】カルボキシル基を置換オキシ基(例えば、アルコキシ基)で保護する場合[置換オキシカルボニル基(エステル基)を形成する場合]には、カルボキシル基を有する化合物又はその誘導体(例えば、酸クロライドなどの酸ハロゲン化物など)と、アルコール(例えば、メタノール、エタノールなど)又はその反応性誘導体(例えば、低級アルキルエステル)とを、必要に応じて、酸(例えば、塩酸、硫酸などの鉱酸など)又は塩基(例えば、前記例示の塩基など)の存在下、反応させることにより、前記カルボキシル基を保護でき、対応するエステル基を有する化合物に変換できる。低級アルキルエステルには、例えば、酢酸メチル、酢酸エチルなどの酢酸- C_{1-4} アルキルエステルやこれらに対応するプロピオン酸エステル(例えば、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなど)などが含まれる。例えば、1-カルボキシ-3-ニトロアダマンを、酸の存在下、メタノールと反応させたり、1-カルボキシ-3-ニトロアダマンタンに塩化チオニルを作用させた後、塩基の存在下、メタノールを反応させることにより1-メトキシカルボニル-3-ニトロアダマンタンを得ることができる。

【0086】また、カルボキシル基の保護基としてアミノ基などを用いて、カルボキシル基をアミド結合を有する基に変換する場合(N -置換又は無置換カルバモイル基を形成する場合)、慣用のアミド結合生成反応の条件を適用できる。アミド結合生成反応は、例えば、(a)混合酸無水物法、すなわち、カルボキシル基を有する化合物に酸ハライド(例えば、塩化アセチル、塩化プロピオニル、臭化アセチルなど)を反応させて混合酸無水物とし、これにアミン化合物を反応させる方法、(b)活性エステル法、すなわち、基質を、 p -ニトロフェニルエステル、 N -ヒドロキシコハク酸イミドエステル、1

ーヒドロキシベンゾトリアゾールエステルなどの活性エステルとし、これにアミン化合物を反応させる方法、

(c) カルボジイミド法、すなわち、ジシクロヘキシルカルボジイミド、カルボニルジイミダゾールなどの活性化剤の存在下、基質にアミン化合物を縮合させる方法、

(d) 基質を、無水酢酸などの脱水剤によりカルボン酸無水物とし、これにアミン化合物を反応させる方法や、基質を酸ハロゲン化物とし、これにアミン化合物を反応させる方法などにより行うことができる。アミド結合形成反応で使用するアミン化合物には、例えば、アンモニア又はその誘導体（例えば、塩化アンモニウムなどのハロゲン化アンモニウム）、第一級アミン、第二級アミン、ヒドラジン又はその誘導体（例えば、*t*-ブトキシカルボニルヒドラジンなどのアルコキシカルボニルヒドラジンや、ベンジルオキシカルボニルヒドラジンなどのアルコキシカルボニルヒドラジンなど）などが含まれる。

【0087】例えば、酸ハロゲン化物とアミン化合物との反応は、塩基性化合物の存在下、適当な溶媒中で行うことができる。この塩基性化合物としては、前記アミノ基を有する化合物 (Ia) や化合物 (Id) と、ハロゲン化炭化水素との反応の項で例示の塩基性化合物などを用いることができる。また、溶媒としては、前記ニトロ化反応の項で例示の有機溶媒（例えば、エーテル類、エステル類、アミド類など）などを用いてもよい。

【0088】また、前記カルバモイル基を有する化合物は、保護されたカルボキシル基としてエステル基（アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラキルオキシカルボニル基など）を有する化合物と前記アミン化合物とを、金属化合物で構成された触媒の存在下で反応させることにより得ることもできる。この反応（アミド化反応）に用いる金属化合物としては、慣用のエステル交換用触媒（エステル-アミド交換用触媒を含む）、例えば、周期表 3B 族元素化合物（例えば、 $AlCl_3$ ）などのアルミニウム化合物など、周期表 4A 族元素化合物（例えば、 $TiCl_4$ ）などのチタン化合物など、周期表 3A 族元素化合物（例えば、 SmI_2 ）などの遷移金属化合物などが挙げられる。前記触媒の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、エステル基を有する化合物に対して 0.1 モル%～1 当量、好ましくは 0.5～50 モル%、さらに好ましくは 1～25 モル%（例えば、5～20 モル%）程度の範囲から適当に選択できる。エステル基を有する化合物とアミン化合物との使用割合は、エステル基を有する化合物 1 当量に対してアンモニア等 0.5～5 モル、好ましくは 0.8 モル以上（例えば、0.8～5 モル）、特に 1 モル以上（例えば、1～3 モル、特に 1～1.5 モル）程度である。前記アミド化反応は、反応に不活性な溶媒の存在下又は非存在下で行なうことができ、反応溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素類、脂

環族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ケトン類、エーテル類、非プロトン性極性溶媒、およびこれらの混合溶媒などが例示できる。反応温度は、例えば、0～150℃、好ましくは 25～120℃程度の範囲から選択できる。

【0089】本発明の前記式 (2) 及び (3) で表されるアダマンタン誘導体は、より具体的には、以下のようにして製造できる。例えば、式 (2) で表される化合物のうち、ニトロ基と保護基又は置換基を有していてもよいアミノ基とを有する化合物は、例えば、工程 (I-1) と工程 (I-2) により生成させることができる。ニトロ基とイソシアナト基とを有する化合物は、工程 (I-1) と工程 (I-2) と工程 (I-3) により得ることができる。ニトロ基と保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基とを有する化合物は、工程 (I-1) と工程 (II-1) と工程 (II-2) により得ることができる。保護基又は置換基を有していてもよいアミノ基とイソシアナト基とを有する化合物は、工程 (I-1) と工程 (I-2) と工程 (I-3) とにより生成させることができる。保護基で保護されていてもよいカルボキシ基と保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基とを有する化合物は、例えば、工程 (II-1) と工程 (II-2) とにより得ることができる。保護基で保護されていてもよいカルボキシル基とイソシアナト基とを有する化合物は、工程 (I-1)、工程 (I-2)、工程 (I-3) 及び工程 (II-1) により得ることができる。保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基とイソシアナト基とを有する化合物は、工程 (I-1)、工程 (I-2)、工程 (I-3)、工程 (II-1) 及び工程 (II-2) により生成させることができる。

【0090】式 (3) で表される化合物のうち、置換基を有していてもよいカルバモイル基と、カルボキシル基とを有する化合物は、工程 (II-1) とカルボキシル基へのアミノ基導入工程（アミド基形成工程）とにより得ることができる。置換基を有していてもよいカルバモイル基と置換オキシカルボニル基とを有する化合物は、工程 (II-1) と、カルボキシル基へのアミノ基導入工程と、他のカルボキシル基への置換オキシ基導入工程（エステル基形成工程）とにより得ることができる。置換基を有していてもよいカルバモイル基と、保護基又は置換基を有していてもよいアミノ基とを有する化合物は、工程 (I-1)、工程 (I-2)、工程 (II-1) 及びカルボキシル基へのアミノ基導入工程とにより得ることができる。置換基を有していてもよいカルバモイル基とニトロ基とを有する化合物は、工程 (I-1)、工程 (II-1) 及びカルボキシル基へのアミノ基導入工程とにより得ることができる。ニトロ基と置換オキシカルボニル基とを有する化合物は、工程 (I-1) と、工程 (II-1) と、カルボキシル基への置換オキシ基導入工程とにより生成させることができる。置換オキシカルボニルアミノ基と置換オキシカルボニル基とを有する化合物は、工程 (I-1)、工程

(I-2)、工程 (II-1)、アミノ基への置換オキシカルボニル基導入工程（カーバメート基形成工程）及びカルボキシル基への置換オキシ基導入工程により得ることができる。置換オキシカルボニルアミノ基と保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基とを有する化合物は、工程 (I-1)、工程 (I-2)、工程 (II-1)、工程 (II-2)、及びアミノ基への置換オキシカルボニル基導入工程により得ることができる。置換オキシカルボニルアミノ基と保護基で保護されていてもよいアミノ基とを有する化合物は、工程 (I-1)、工程 (I-2)、工程 (I-3)、及びアミノ基への置換オキシカルボニル基導入工程により得ることができる。飽和脂肪族または芳香族アシルアミノ基とカルボキシル基とを有する化合物は、工程 (I-1)、工程 (I-2)、工程 (II-1)、及びアミノ基へのアシル基導入工程により得ることができる。飽和脂肪族または芳香族アシルアミノ基と保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基とを有する化合物は、工程 (I-1)、工程 (I-2)、工程 (II-1)、工程 (II-2)、及びアミノ基へのアシル基導入工程により得ることができる。飽和脂肪族または芳香族アシルアミノ基とアルキル基で置換されていてもよいアミノ基とを有する化合物は、工程 (I-1)、工程 (I-2)、及びアミノ基へのアシル基導入工程により得ることができる。なお、カルボキシル基へのアミノ基又は置換オキシ基の導入、アミノ基への置換オキシカルボニル基の導入、アミノ基へのアシル基の導入は、前記保護基の導入法に従って行うことができる。

【0091】また、アダマンタン骨格の橋頭位に、保護基で保護されていてもよいアミノ基又はN-置換アミノ基を少なくとも2つ有するジアミノアダマンタン誘導体（化合物 (2j)）は、化合物 (2a) においてX^{2a}が水素原子又はニトロ基である化合物（化合物 (2b)）を、工程 (I-1) にしたがってニトロ化し、化合物 (2b) においてX^{1b}及びX^{2b}がニトロ基であるジニトロ体（化合物 (2i)）を生成させ、次いで、工程 (I-2) にしたがって還元し、化合物 (2c) においてX^{1c}及びX^{2c}がアミノ基であるジアミノ体とし、必要に応じて、アミノ基に保護基又は置換基を導入することにより得ることができる。この方法では、ジアミノ体の塩ではなく、直接遊離のジアミノ体が生成するので、ジアミノ体の塩の遊離化の際に起こる変質や分解、回収効率の低下などを回避できる。そのため、ジアミノアダマンタン誘導体を良好な収率で効率よく製造することができる。

【0092】

【発明の効果】本発明の方法では、前記式 (1) で表されるイミド化合物と、(i) 窒素酸化物及び(ii) 一酸化炭素と酸素との混合物から選択された少なくとも一種

の反応剤とを組み合わせるので、比較的温和な条件でも、基質を直接効率よくニトロ化及び／又はカルボキシ化できる。また、温和な条件であっても、基質にニトロ基及びカルボキシル基から選択された少なくとも一種の官能基を導入でき、高い転化率及び選択率で、ニトロ化合物及び／又はカルボキシ化合物を得ることができる。また、環境汚染の原因となる窒素酸化物を有効に利用して、高い転化率及び選択率でニトロ化合物を生成させることができる。さらに、簡単な操作で、また少ない工程数で、基質よりも炭素数の多いカルボキシ化合物を効率よく製造できる。さらにまた、本発明では、高機能材料として有用である新規なアダマンタン誘導体を提供できる。また、アダマンタンのジアミノ体を収率よく製造できる。

【0093】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、赤外線吸収スペクトルは、反応生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製した後、測定した。

【0094】実施例1

フラスコ内にアダマンタン1ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.05ミリモル、酢酸5mlを入れて混合し、一酸化窒素NOのガスバッグ（約1L）をフラスコに装着した。攪拌しながら100℃で8時間反応させ、反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、転化率95%でニトロアダマンタンが収率30%、アダマンタノールが収率17%、アセチルオキシアダマンタンが収率33%で生成していた。

【0095】実施例2～5

フラスコ内にアダマンタン1ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.05ミリモル、表1に示す溶媒5mlを入れて混合し、一酸化窒素NOのガスバッグ（約1L）をフラスコに装着した。攪拌しながら100℃に加熱し、表1に示す時間の経過後、反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、ニトロ化合物が表1に示す転化率および収率で生成していた。なお、表1の記号の意味は次の通りである。

BzCN：ベンゾニトリル，AcOH：酢酸，DCE：ジクロロエタン

化合物1：アダマンタノール，化合物2：アセチルオキシアダマンタン，化合物3：ニトロアダマンタン，化合物4：アダマンタンジオール，化合物5：ニトロアダマンタノール

【0096】

【表1】

表 1

	溶媒	時間 (hr)	転化率 (%)	収率 (%)				
				化合物 1	化合物 2	化合物 3	化合物 4	化合物 5
実施例 2	BzCN	5	76	16	0	19	9	8
実施例 3	AcOH	10	95	11	22	20	10	10
実施例 4	AcOH	16	99	4	17	30	15	18
実施例 5	DCE	16	64	19	0	18	6	4

実施例 6~8

フラスコ内にアダマンタン 1 ミリモル、N-ヒドロキシ
フタルイミド 0.05 ミリモル、表 2 に示す溶媒 5 ml
を入れて混合し、一酸化窒素 NO (約 1 L) と酸素 O₂
(約 1 L) とを吹き込んだあと、攪拌しながら表 2 に示
す温度で 10 時間反応させ、反応生成物をガスクロマト
グラフィーにより分析したところ、ニトロ化合物が表 2
に示す収率で生成していた。なお、表 2 の記号の意味は
次の通りである。

*
表 2

	溶媒	温度 (°C)	転化率 (%)	収率 (%)				
				化合物 1	化合物 2	化合物 3	化合物 4	化合物 5
実施例 6	AcOH	100	99	4	11	43	10	21
実施例 7	AcCN+DCE	60	89	5	10	50	6	11
実施例 8	BzCN+AcOH	100	99	1	1	79	1	3

実施例 9

枝付きナスフラスコ (50 ml) を氷水に浸漬して、減
圧し、ガスバック (1 L) から一酸化窒素をフラスコ内
に導入するとともに、ガスバック (1 L) から酸素をフ
ラスコ内に導入した。フラスコ内が赤褐色の気体で充満
し、赤褐色の気体が沈降するとともに N₂ O₃ を主成分
とする青色の液体が生成した。上記一酸化窒素の導入と
酸素の導入とを繰り返し、約 1.5 ml の青色液体を生
成させ、液体窒素より凍結させた。凍結した青色液体
1.8 g (N₂ O₃ 換算で 0.024 モル)、アダマン
タン 1 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.05
ミリモル、酢酸 5 ml を混合し、攪拌しながら温度 10
0℃で 10 時間で反応させ、反応生成物をガスクロマト
グラフィーにより分析したところ、ニトロアダマンタン
が転化率 99%、収率 81% で生成していた。

【0098】実施例 10

凍結した青色液体 1.8 g (N₂ O₃ 換算で 0.024
モル)、アダマンタン 1 ミリモル、N-ヒドロキシフタ
ルイミド 0.05 ミリモル、酢酸 5 ml を混合し、攪拌
しながら温度 25℃で 16 時間反応させる以外、実施例
9 と同様にしてニトロ化反応を行ったところ、ニトロア
ダマンタンが転化率 83%、収率 72% で生成してい
た。

【0099】実施例 11

* AcOH : 酢酸, AcCN : アセトニトリル, BzC
N : ベンゾニトリル, DCE : ジクロロエタン

化合物 1 : アダマンタノール, 化合物 2 : アセチルオキ
シアダマンタン, 化合物 3 : ニトロアダマンタン, 化
合物 4 : アダマンタンジオール, 化合物 5 : ニトロアダ
マンタノール

【0097】

【表 2】

フラスコ内にアダマンタン 1 ミリモル、N-ヒドロキシ
フタルイミド 0.1 ミリモル、二酸化窒素 (N₂ O) 2
ml、ベンゾニトリル 6 ml、酢酸 1.2 ml を入れ、
一酸化窒素 (NO) 雰囲気中、60℃で 12 時間攪拌し
た。反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析し
たところ、転化率 98% で、ニトロアダマンタンが収率
68%、アダマンタノールが収率 6%、アセチルオキシ
アダマンタンが収率 4% で生成していた。

【0100】実施例 12

一酸化窒素 (NO) 雰囲気に代えて、酸素雰囲気中で攪
拌する以外、実施例 11 と同様にして反応させたところ、
転化率 98% で、ニトロアダマンタンが収率 78%
、アダマンタノールが収率 1%、アセチルオキシアダ
マンタンが収率 1%、アダマンタノンが収率 3% で生成
していた。

【0101】実施例 13

一酸化窒素 (NO) 雰囲気に代えて、不活性ガス (アル
ゴン) 雰囲気中で攪拌する以外、実施例 11 と同様にし
て反応させたところ、転化率 97% で、ニトロアダマン
タンが収率 76%、アダマンタノールが収率 1%、アセ
チルオキシアダマンタンが収率 6%、アダマンタノンが
収率 6% で生成していた。

【0102】実施例 14

50 フラスコ内にエチルベンゼン 1 ミリモル、N-ヒドロキシ

シフタルイミド 0.05 ミリモル、酢酸 5 ml を入れて混合し、一酸化窒素 NO のガスバッグ (約 1 L) をフラスコに装着した。攪拌しながら 100℃ で 8 時間反応させ、反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、転化率 85% で、1-ニトロエチルベンゼンが収率 14%、1-ヒドロキシエチルベンゼンが収率 18%、1-アセチルオキシエチルベンゼンが収率 30% で生成していた。

【0103】実施例 15

フラスコ内にアダマンタン 1 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.1 ミリモル、酢酸 6 ml を入れて混合し、一酸化窒素 NO (約 1 L) と酸素 O₂ (約 1 L) とを吹き込んだ後、攪拌しながら 110℃ で 20 時間反応させ、反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、アダマンタンの転化率 90% で、1-ニトロアダマンタン (収率 64%) 及び 1,3-ジニトロアダマンタン (収率 12%) が生成していた。

【0104】実施例 16

アダマンタンに代えて、1-ニトロアダマンタンを用いた以外は実施例 15 と同様の操作を行ったところ、1-ニトロアダマンタンの転化率 90% で、1,3-ジニトロアダマンタン (収率 80%) が得られた。なお、反応時間を 6 時間とした場合には、1-ニトロアダマンタンの転化率は 33%、1,3-ジニトロアダマンタンの収率は 27% であった。

淡黄色固体

マススペクトルデータ [M]⁺: 226

IR (cm⁻¹): 1560, 1360, 750.

【0105】実施例 17

フラスコ内にアダマンタン 1 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.1 ミリモル、ベンズニトリル 6 ml、及び酢酸 1 ml を入れて混合し、一酸化窒素 NO のガスバッグ (約 1 L) をフラスコに装着した。攪拌しながら 100℃ で 20 時間反応させ、反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、転化率 92% で、1-ベンゾイルアミノアダマンタン (収率 65%)、1-アダマンタノール (収率 7%)、1-ニトロアダマンタン (収率 6%)、1-アセチルオキシアダマンタン (収率 2%) 及び 2-アダマンタノン (収率 2%) が生成していた。

【0106】実施例 18

フラスコ内にトルエン 2 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.2 ミリモル、1,2-ジクロロエタン 6 ml、及びアセトニトリル 1.2 ml を入れて混合し、二酸化窒素 NO₂ 雰囲気下、攪拌しながら 60℃ で 12 時間反応させ、反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、転化率 47% で、2-ニトロトルエン (収率 18%)、ニトロメチルベンゼン (収率 9%)、及び 4-ニトロトルエン (収率 9%) が生成していた。

【0107】実施例 19

二酸化窒素 NO₂ に代えて、一酸化窒素 NO 及び酸素 O₂ (モル比 1:1) を反応系内に吹き込んだ後、反応を行った以外は実施例 18 と同様の操作を行ったところ、転化率 52% で、2-ニトロトルエン (収率 20%)、ニトロメチルベンゼン (収率 7%)、及び 4-ニトロトルエン (収率 3%) が生成していた。

【0108】実施例 20

トルエンに代えて、エチルベンゼンを用いた以外は実施例 19 と同様の操作を行ったところ、転化率 100% で、1-ニトロエチルベンゼン (収率 13%)、2-ニトロ-1-エチルベンゼン (収率 21%)、及び 4-ニトロ-1-エチルベンゼン (収率 18%) が生成していた。

【0109】実施例 21

一酸化窒素 NO 及び酸素 O₂ に代えて、二酸化窒素 NO₂ 及び酸素 O₂ (モル比 1:1) を用い、反応時間を 8 時間とした以外は実施例 20 と同様の操作を行ったところ、転化率 100% で、1-ニトロエチルベンゼン (収率 15%)、o-ニトロエチルベンゼン (収率 19%)、及び m-ニトロエチルベンゼン (収率 13%) が生成していた。

【0110】実施例 22

一酸化窒素 NO 及び酸素 O₂ に代えて、二酸化窒素 NO₂ 及び一酸化窒素 NO (モル比 1:1) を用い、反応時間を 8 時間とした以外は実施例 20 と同様の操作を行ったところ、転化率 91% で、1-ニトロエチルベンゼン (収率 11%)、o-ニトロエチルベンゼン (収率 3%)、及びアセトフェノン (収率 14%) が生成していた。

【0111】実施例 23

フラスコ内にアダマンタン 1 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.05 ミリモル、二酸化窒素 (NO₂) 15 ミリモル、アセトニトリル 3 ml を入れ、酸素雰囲気中、60℃ で 5 時間攪拌した。反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、転化率 97% で、ニトロアダマンタンが収率 65%、ジニトロアダマンタンが収率 1%、アダマンタノールが収率 1%、アセチルオキシアダマンタンが収率 3%、アダマンタノンが収率 2% で生成していた。

【0112】実施例 24

N-ヒドロキシフタルイミドの使用量を 0.1 ミリモルとし、反応時間を 3 時間とする以外、実施例 23 と同様に反応させたところ、転化率 98% で、ニトロアダマンタンが収率 69%、アダマンタノールが収率 1%、アセチルオキシアダマンタンが収率 2%、アダマンタノンが収率 2% で生成していた。

【0113】実施例 25

フラスコ内にアダマンタン 1 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.05 ミリモル、二酸化窒素 (NO₂)

1.5ミリモル、トリフルオロメチルベンゼン3ml、を入れ、酸素雰囲気中、60℃で5時間攪拌した。反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、転化率79%で、ニトロアダマンタンが収率57%、アダマンタノールが収率6%、アダマンタノンが収率4%で生成していた。

【0114】実施例26 N-ヒドロキシフタルイミドの使用量を0.1ミリモルとする以外、実施例25と同様に反応させたところ、転化率96%で、ニトロアダマンタンが収率66%、アダマンタノールが収率4%、アダマンタノンが収率5%で生成していた。

実施例27

フラスコ内にアダマンタン1ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.05ミリモル、二酸化窒素(NO_2)1.5ミリモル、アセトニトリル1ml、トリフルオロメチルベンゼン2mlを入れ、酸素雰囲気中、60℃で5時間攪拌した。反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、転化率90%で、ニトロアダマンタンが収率73%、アダマンタノールが収率2%、アセチルオキシアダマンタンが収率1%、アダマンタノンが収率3%で生成していた。

【0115】実施例28

N-ヒドロキシフタルイミドの使用量を0.1ミリモルとする以外、実施例27と同様に反応させたところ、転化率95%で、ニトロアダマンタンが収率76%、アダマンタノールが収率1%、アセチルオキシアダマンタンが収率1%、アダマンタノンが収率3%で生成していた。

【0116】実施例29

アセトニトリルの使用量を0.5ml、トリフルオロメチルベンゼンの使用量を2.5mlとする以外、実施例28と同様に反応させたところ、転化率89%で、ニトロアダマンタンが収率70%、アダマンタノールが収率1%、アセチルオキシアダマンタンが収率1%、アダマンタノンが収率4%で生成していた。

【0117】実施例30

フラスコ内にアダマンタン1ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.05ミリモル、二酸化窒素(NO_2)1.5ミリモル、ジクロロエタン3ml、を入れ、酸素雰囲気中、60℃で5時間攪拌した。反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、転化率97%で、ニトロアダマンタンが収率57%、アダマンタノールが収率12%、アダマンタノンが収率4%で生成していた。

【0118】実施例31

フラスコ内にアダマンタン1ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.1ミリモル、二酸化窒素(NO_2)1.5ミリモル、酢酸3ml、を入れ、酸素雰囲気中、60℃で5時間攪拌した。反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、転化率96%で、ニトロア

ダマンタンが収率75%、アダマンタノールが収率1%、アセチルオキシアダマンタンが収率5%、アダマンタノンが収率4%で生成していた。

【0119】実施例32

フラスコ内にアダマンタン1ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.1ミリモル、マンガン(II)アセチルアセトナート $[\text{Mn}(\text{AA})_2]$ 0.0005ミリモル、及び酢酸5mlを入れて混合し、一酸化窒素 NO のガスバッグ(約1L)をフラスコに装着した。攪拌しながら100℃で8時間反応させ、反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、アダマンタンの転化率95%で、ニトロアダマンタン(収率75%)が生成していた。

【0120】実施例33

$\text{Mn}(\text{AA})_2$ に代えて、マンガン(III)アセチルアセトナート $[\text{Mn}(\text{AA})_3]$ を用いた以外、実施例32と同様に反応させたところ、アダマンタンの転化率72%で、ニトロアダマンタン(収率66%)が得られた。

【0121】実施例34

$\text{Mn}(\text{AA})_2$ に代えて、モリブデン酸 $[\text{H}_2\text{MoO}_4]$ を用いた以外、実施例32と同様に反応させたところ、アダマンタンの転化率62%で、ニトロアダマンタン(収率57%)が得られた。

【0122】実施例35

$\text{Mn}(\text{AA})_2$ に代えて、鉄(III)アセチルアセトナート $[\text{Fe}(\text{AA})_3]$ を用いた以外、実施例32と同様に反応させたところ、アダマンタンの転化率56%で、ニトロアダマンタン(収率50%)が得られた。

【0123】実施例36

$\text{Mn}(\text{AA})_2$ に代えて、酢酸マンガニウム $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]$ を用いた以外、実施例32と同様に反応させたところ、アダマンタンの転化率77%で、ニトロアダマンタン(収率72%)が得られた。

【0124】実施例37

$\text{Mn}(\text{AA})_2$ に加えて、コバルト(II)アセチルアセトナート $[\text{Co}(\text{AA})_2]$ 0.0001ミリモルを用いた以外、実施例32と同様に反応させたところ、アダマンタンの転化率82%で、ニトロアダマンタン(収率75%)が得られた。

【0125】実施例38

$\text{Mn}(\text{AA})_2$ に代えて、ニッケル(II)アセチルアセトナート $[\text{Ni}(\text{AA})_2]$ を用いた以外、実施例32と同様に反応させたところ、アダマンタンの転化率54%で、ニトロアダマンタン(収率49%)が得られた。

【0126】実施例39

$\text{Mn}(\text{AA})_2$ に代えて、クロム(III)アセチルアセトナート $[\text{Cr}(\text{AA})_3]$ を用いた以外、実施例32と同様に反応させたところ、アダマンタンの転化率

72%で、ニトロアダマンタン（収率66%）が得られた。

【0127】実施例40

Mn(AA)₂ に代えて、銅(II)アセチルアセトナート[Cu(AA)₂]を用いた以外、実施例32と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率52%で、ニトロアダマンタン（収率46%）が得られた。

【0128】実施例41

Mn(AA)₂ に代えて、銅(III)アセチルアセトナート[Cu(AA)₃]を用いた以外、実施例32と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率48%で、ニトロアダマンタン（収率42%）が得られた。

【0129】実施例42

フラスコ内に1-カルボキシアダマンタン1ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.1ミリモル、酢酸6mlを入れて混合し、一酸化窒素NO（約1L）と酸素O₂（約1L）とを吹き込んだ後、撹拌しながら110℃で20時間反応させ、反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-カルボキシアダマンタンの転化率90%で、1-カルボキシ-3-ニトロアダマンタン（収率80%）が生成していた。

淡黄色固体

マススペクトルデータ [M]⁺: 225

IR (cm⁻¹): 2990、1620、1560。

【0130】実施例43

1-カルボキシアダマンタンに代えて、1-ヒドロキシメチルアダマンタンを用いた以外は実施例42と同様にして反応させたところ、1-ヒドロキシメチルアダマンタンの転化率90%で、1-ヒドロキシメチル-3-ニトロアダマンタン（収率70%）が得られた。

淡黄色固体

マススペクトルデータ [M]⁺: 211

IR (cm⁻¹): 3350、1550、1370。

【0131】実施例44

アダマンタン 10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド(NHPI) 1ミリモル、およびコバルト(II)アセチルアセトナート(Co(AA)₂) 0.005ミリモルの混合物を、酢酸中に仕込み、混合ガス(2Lの一酸化炭素と、0.5Lの酸素との混合ガス; 圧力: 5kg/cm²)を封入したガスパックを反応器へ接続し、60℃で6時間撹拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、アダマンタンの転化率76%で、1-カルボキシアダマンタン（収率70%）が生成していた。

【0132】実施例45

Co(AA)₂ に代えて、マンガン(II)アセチルアセトナート(Mn(AA)₂)を用いる以外、実施例44と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率68%で、1-カルボキシアダマンタン（収率62%）が得られた。

【0133】実施例46

酢酸に代えて、アセトニトリルを用いる以外、実施例44と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率73%で、1-カルボキシアダマンタン（収率69%）が得られた。

【0134】実施例47

酢酸に代えて、ジクロロエタンを用いる以外、実施例44と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率81%で、1-カルボキシアダマンタン（収率75%）が得られた。

【0135】実施例48

反応温度80とする以外、実施例44と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率87%で、1-カルボキシアダマンタン（収率81%）が得られた。

【0136】実施例49

アダマンタンに代えて、1-メチルアダマンタンを用いる以外、実施例44と同様にして反応させたところ、1-メチルアダマンタンの転化率71%で、1-カルボキシ-3-メチルアダマンタン（収率66%）が得られた。

【0137】実施例50

アダマンタンに代えて、トルエンを用いる以外、実施例44と同様にして反応させたところ、トルエンの転化率67%で、フェニル酢酸（収率61%）が得られた。

【0138】実施例51

アダマンタンに代えて、エチルベンゼンを用い、混合ガスの圧力を10kg/cm²とした以外、実施例44と同様にして反応させたところ、エチルベンゼンの転化率71%で、1-フェニルプロピオン酸（収率56%）が得られた。

【0139】実施例52

アダマンタンに代えて、フルオレンを用い、混合ガスの圧力を10kg/cm²とした以外、実施例44と同様にして反応させたところ、フルオレンの転化率73%で、9-カルボキシフルオレン（収率69%）が得られた。

【0140】実施例53

テトラヒドロジシクロペンタジエン 10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド(NHPI) 3ミリモル、およびコバルト(II)アセチルアセトナート(Co(AA)₂) 0.05ミリモルの混合物を、酢酸3ml及び1,2-ジクロロエタン3mlの混合溶媒中に仕込み、一酸化炭素と空気の混合ガス（一酸化炭素分圧: 45kg/cm²、空気分圧: 1kg/cm²）の雰囲気下、85℃で15時間撹拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、テトラヒドロジシクロペンタジエンの転化率68%で、1-カルボキシテトラヒドロジシクロペンタジエン（収率38%）が生成していた。

50 【0141】実施例54

Co(AA)₂ に代えて、マンガン(II)アセチルアセトナート(Mn(AA)₂)を用いる以外、実施例53と同様にして反応させたところ、テトラヒドロジシクロペンタジエンの転化率66%で、1-カルボキシテトラヒドロジシクロペンタジエン(収率38%)が得られた。

【0142】実施例55

Co(AA)₂ に代えて、マンガン(III)アセチルアセトナート(Mn(AA)₃)を用いる以外、実施例44と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率66%で、1-カルボキシアダマンタン(収率62%)が得られた。

【0143】実施例56

Co(AA)₂ に代えて、モリブデン酸(H₂MoO₄)を用いる以外、実施例44と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率58%で、1-カルボキシアダマンタン(収率52%)が得られた。

【0144】実施例57

Co(AA)₂ に代えて、鉄(III)アセチルアセトナート(Fe(AA)₃)を用いる以外、実施例44と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率52%で、1-カルボキシアダマンタン(収率50%)が得られた。

【0145】実施例58

Co(AA)₂ に代えて、酢酸マンガン(Mn(OAc)₂)を用いる以外、実施例44と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率71%で、1-カルボキシアダマンタン(収率66%)が得られた。

【0146】実施例59

Co(AA)₂ に代えて、マンガン(II)アセチルアセトナート(Mn(AA)₂)0.005ミリモル及びCo(AA)₂0.001ミリモルを用いた以外、実施例44と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率74%で、1-カルボキシアダマンタン(収率71%)が得られた。

【0147】実施例60

Co(AA)₂ に代えて、ニッケル(II)アセチルアセトナート(Ni(AA)₂)を用いる以外、実施例44と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率51%で、1-カルボキシアダマンタン(収率47%)が得られた。

【0148】実施例61

Co(AA)₂ に代えて、クロム(III)アセチルアセトナート(Cr(AA)₃)を用いる以外、実施例44と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率62%で、1-カルボキシアダマンタン(収率60%)が得られた。

【0149】実施例62

Co(AA)₂ に代えて、銅(II)アセチルアセトナート(Cu(AA)₂)を用いる以外、実施例44と同様

にして反応させたところ、アダマンタンの転化率47%で、1-カルボキシアダマンタン(収率41%)が得られた。

【0150】実施例63

Co(AA)₂ に代えて、銅(III)アセチルアセトナート(Cu(AA)₃)を用いる以外、実施例44と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率48%で、1-カルボキシアダマンタン(収率43%)が得られた。

【0151】実施例64

アダマンタンに代えて、1-カルボキシアダマンタンを用いた以外は、実施例44と同様にして反応させたところ、1-カルボキシアダマンタンの転化率80%で、1,3-ジカルボキシアダマンタン(収率70%)が得られた。

白色固体

マスペクトルデータ [M]⁺: 224

IR (cm⁻¹): 3010, 1630, 1140.

【0152】比較例1

NHPIを用いることなく、実施例44と同様にして攪拌したところ、カルボキシアダマンタンは検出されなかった。

【0153】比較例2

酸素を用いることなく、実施例44と同様にして攪拌したところ、カルボキシアダマンタンは検出されなかった。

【0154】実施例65

オートクレーブに、実施例16の方法で得られた1,3-ジニトロアダマンタン 10ミリモル、5%Pd-C(基質に対し、Pdとして10モル%)、希塩酸1ml及びメタノール10ml仕込み、30atmの水素雰囲気下、80℃で2時間攪拌した。その結果、1,3-ジニトロアダマンタンの転化率99%で、1,3-ジアミノアダマンタン(収率95%)が生成していた。

【0155】淡黄色固体

マスペクトルデータ [M]⁺: 166

IR (cm⁻¹): 3310, 1520, 870.

【0156】実施例66

5%Pd-Cに代えて、ラネーニッケル(基質に対し、Niとして5モル%)を用い、反応時間を4時間とした以外は、実施例65と同様の操作を行ったところ、1,3-ジニトロアダマンタンの転化率99%で、1-アミノ-3-ニトロアダマンタン(収率80%)が生成していた。

淡黄色固体

マスペクトルデータ [M]⁺: 166

IR (cm⁻¹): 3310, 1520, 870.

【0157】実施例67

窒素雰囲気下、塩化アセチル 11ミリモル及びトリエチルアミン 12ミリモルをテトラヒドロフラン(TH

F) 2mlに溶解し、得られた溶液に、実施例66の方法で得られた1-アミノ-3-ニトロアダマンタン 10ミリモルのN, N-ジメチルホルムアミド(DMF) (10ml)溶液を、40℃で3時間攪拌した。その結果、1-アミノ-3-ニトロアダマンタンの転化率99%で、1-アセチルアミノ-3-ニトロアダマンタン(収率95%)が得られた。

淡黄色液体

マススペクトルデータ [M]⁺: 238

IR (cm⁻¹): 1680, 1550, 680。

【0158】実施例68

窒素雰囲気下、実施例42の方法で得られた1-カルボキシ-3-ニトロアダマンタン 10ミリモルをDMF 10mlに溶解し、塩化チオニル 15ミリモルを30分かけて滴下し、滴下が終了する頃に還流を開始するように昇温した。2時間還流した後、冷却し、トリエチルアミン 20ミリモルを加え、液温を10℃以下に保ちつつ、メタノール 11ミリモルを30分かけて滴下し、さらに2時間攪拌した。その結果、1-カルボキシ-3-ニトロアダマンタンの転化率99%で、1-メトキシカルボニル-3-ニトロアダマンタン(収率95%)が生成していた。

淡黄色固体

マススペクトルデータ [M]⁺: 239

IR (cm⁻¹): 1730, 1560, 1120。

【0159】実施例69

窒素雰囲気下、実施例43の方法で得られた1-カルボキシ-3-ニトロアダマンタン 10ミリモルをDMF 10mlに溶解し、塩化チオニル 15ミリモルを30分かけて滴下し、滴下が終了する頃に還流を開始するように昇温した。2時間還流した後、冷却し、液温を10℃以下に保ちつつ、ジメチルアミン 25ミリモルを30分かけて滴下し、さらに2時間攪拌した。その結果、1-カルボキシ-3-ニトロアダマンタンの転化率99%で、1-(N, N-ジメチルカルバモイル)-3-ニトロアダマンタン(収率95%)が生成していた。淡黄色固体

マススペクトルデータ [M]⁺: 252

IR (cm⁻¹): 1660, 1560, 690。

【0160】実施例70

1, 3-ジニトロアダマンタンに代えて、実施例42の方法で得られた1-カルボキシ-3-ニトロアダマンタンを用いた以外は、実施例57と同様の操作を行ったところ、1-カルボキシ-3-ニトロアダマンタンの転化率80%で、1-アミノ-3-カルボキシアダマンタン(収率70%)が得られた。

淡黄色固体

マススペクトルデータ [M]⁺: 195

IR (cm⁻¹): 3370, 3000, 1670, 1620。

【0161】実施例71

1-アミノ-3-ニトロアダマンタンに代えて、実施例70の方法で得られた1-アミノ-3-カルボキシアダマンタンを用いた以外は、実施例67と同様の操作を行ったところ、1-アミノ-3-カルボキシアダマンタンの転化率99%の転化率で、1-アセチルアミノ-3-カルボキシアダマンタン(収率95%)が得られた。

淡黄色液体

マススペクトルデータ [M]⁺: 234

10 IR (cm⁻¹): 3360, 1670, 1640。

【0162】実施例72

1-カルボキシ-3-ニトロアダマンタンに代えて、実施例64の方法で得られた1, 3-ジカルボキシアダマンタンを用いた以外は、実施例68と同様の操作を行ったところ、1, 3-ジカルボキシアダマンタンの転化率90%で、1-カルボキシ-3-メトキシカルボニルアダマンタン(収率80%)が得られた。

【0163】白色固体

マススペクトルデータ [M]⁺: 238

20 IR (cm⁻¹): 3030, 1670, 1630。

【0164】実施例73

窒素雰囲気下、水素化アルミニウムリチウム 15ミリモルをTHF 15mlに懸濁させ、氷浴を用いて液温を10℃以下に保ちつつ、実施例64の方法で得られた1, 3-ジカルボキシアダマンタン 10ミリモルをゆっくりと添加した。室温に戻した後、16時間還流した。その結果、1, 3-ジカルボキシアダマンタンの転化率90%で、1-カルボキシ-3-ヒドロキシメチルアダマンタン(収率80%)を得た。

白色固体

マススペクトルデータ [M]⁺: 210

IR (cm⁻¹): 3350, 3000, 1650。

【0165】実施例74

1-カルボキシ-3-ニトロアダマンタンに代えて、実施例64の方法で得られた1, 3-ジカルボキシアダマンタンを用いた以外は、実施例69と同様の操作を行ったところ、1, 3-ジカルボキシアダマンタンの転化率90%で、1-カルボキシ-3-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタン(収率80%)が得られた。

40 淡黄色固体

マススペクトルデータ [M]⁺: 251

IR (cm⁻¹): 3010, 1670, 1630。

【0166】実施例75

1-アミノ-3-ニトロアダマンタンに代えて、実施例65の方法で得られた1, 3-ジアミノアダマンタンを用いた以外は、実施例67と同様の操作を行ったところ、1, 3-ジアミノアダマンタンの転化率90%で、1-アセチルアミノ-3-アミノアダマンタン(収率80%)が得られた。

50 淡黄色液体

マススペクトルデータ [M]⁺: 208
IR (cm⁻¹): 3350、1660、760。

【0167】実施例76

1-カルボキシ-3-ニトロアダマンタンに代えて、実施例70の方法で得られた1-アミノ-3-カルボキシアダマンタンを用いた以外は、実施例68と同様の操作を行ったところ、1-アミノ-3-カルボキシアダマンタンの転化率99%で、1-アミノ-3-メトキシカルボニルアダマンタン(収率95%)が得られた。

淡黄色固体

マススペクトルデータ [M]⁺: 209
IR (cm⁻¹): 3330、1630、770。

【0168】実施例77

1, 3-ジニトロアダマンタンに代えて、実施例43の方法で得られた1-ヒドロキシメチル-3-ニトロアダマンタンを用いた以外は、実施例66と同様の操作を行ったところ、1-ヒドロキシメチル-3-ニトロアダマンタンの転化率99%で、1-アミノ-3-ヒドロキシメチルアダマンタン(収率95%)が得られた。

淡黄色固体

マススペクトルデータ [M]⁺: 181
IR (cm⁻¹): 3300、1160、760。

【0169】実施例78

1, 3-ジニトロアダマンタンに代えて、実施例69の方法で得られた1-(N, N-ジメチルカルバモイル)-3-ニトロアダマンタンを用いた以外は、実施例66と同様の操作を行ったところ、1-(N, N-ジメチルカルバモイル)-3-ニトロアダマンタンの転化率90%で、1-アミノ-3-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタン(収率80%)が得られた。

淡黄色固体

マススペクトルデータ [M]⁺: 222
IR (cm⁻¹): 3310、1670、1140。

【0170】実施例79

1-カルボキシ-3-ニトロアダマンタンに代えて、実施例71の方法で得られた1-アセチルアミノ-3-カルボキシアダマンタンを用いた以外は、実施例68と同様の操作を行ったところ、1-アセチルアミノ-3-カルボキシアダマンタンの転化率90%で、1-アセチルアミノ-3-メトキシカルボニルアダマンタン(収率80%)が得られた。

淡黄色液体

マススペクトルデータ [M]⁺: 251
IR (cm⁻¹): 3300、1660、1620。

【0171】実施例80

1-アミノ-3-ニトロアダマンタンに代えて、実施例77の方法で得られた1-アミノ-3-ヒドロキシメチルアダマンタンを用いた以外は、実施例67と同様の操作を行ったところ、1-アミノ-3-ヒドロキシメチルアダマンタンの転化率90%で、1-アセチルアミノ-

3-ヒドロキシメチルアダマンタン(収率80%)が得られた。

淡黄色液体

マススペクトルデータ [M]⁺: 223
IR (cm⁻¹): 3310、1650、1160。

【0172】実施例81

1-アミノ-3-ニトロアダマンタンに代えて、実施例78の方法で得られた1-アミノ-3-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタンを用いた以外は、実施例67と同様の操作を行ったところ、1-アミノ-3-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタンの転化率90%で、1-アセチルアミノ-3-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタン(収率80%)が得られた。

淡黄色液体

マススペクトルデータ [M]⁺: 264
IR (cm⁻¹): 3300、1670、1650、740。

【0173】実施例82

1-カルボキシ-3-ニトロアダマンタンに代えて、実施例73の方法で得られた1-ヒドロキシメチル-3-カルボキシアダマンタンを用いた以外は、実施例68と同様の操作を行ったところ、1-ヒドロキシメチル-3-カルボキシアダマンタンの転化率90%で、1-ヒドロキシメチル-3-メトキシカルボニルアダマンタン(収率80%)が得られた。

白色固体

マススペクトルデータ [M]⁺: 224
IR (cm⁻¹): 3310、1620、1430。

30 【0174】実施例83

窒素雰囲気下、塩化アセチル 22ミリモル及びトリエチルアミン 24ミリモルをテトラヒドロフラン(THF) 2mlに溶解し、得られた溶液に、実施例65の方法で得られた1, 3-ジアミノアダマンタン 10ミリモルのN, N-ジメチルホルムアミド(DMF) (10ml)溶液を、40℃で3時間攪拌した。その結果、1, 3-ジアミノアダマンタンの転化率99%で、1, 3-ビス(アセチルアミノ)アダマンタン(収率95%)が得られた。

40 淡黄色液体

マススペクトルデータ [M]⁺: 250
IR (cm⁻¹): 3330、1660、1240。

【0175】実施例84

窒素雰囲気下、実施例64の方法で得られた1, 3-ジカルボキシアダマンタン 10ミリモルをDMF 10mlに溶解し、塩化チオニル 30ミリモルを30分かけて滴下し、滴下が終了する頃に還流を開始するように昇温した。2時間還流した後、冷却し、トリエチルアミン 40ミリモルを加え、液温を10℃以下に保ちつつ、メタノール 22ミリモルを30分かけて滴下し、さら

に2時間攪拌した。その結果、1, 3-ジカルボキシアダマンタンの転化率99%で、1, 3-ビス(メトキシカルボニル)アダマンタン(収率95%)が生成していた。

白色固体

マスペクトルデータ [M]⁺: 252

IR (cm⁻¹): 1620, 1240, 1030。

【0176】実施例85

窒素雰囲気下、水素化アルミニウムリチウム 30ミリモルをTHF 15mlに懸濁させ、氷浴を用いて液温を10℃以下に保ちつつ、実施例64の方法で得られた1, 3-ジカルボキシアダマンタン 10ミリモルをゆっくりと添加した。室温に戻した後、16時間還流した。その結果、1, 3-ジカルボキシアダマンタンの転化率99%で、1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)アダマンタン(収率95%)を得た。

白色固体

マスペクトルデータ [M]⁺: 196

IR (cm⁻¹): 3310, 1490, 720。

【0177】実施例86

窒素雰囲気下、実施例64の方法で得られた1, 3-ジカルボキシアダマンタン 10ミリモルをDMF 10mlに溶解し、塩化チオニル 30ミリモルを30分かけて滴下し、滴下が終了する頃に還流が開始するように昇温した。2時間還流した後、冷却し、液温を10℃以下に保ちつつ、ジメチルアミン 50ミリモルを30分かけて滴下し、さらに2時間攪拌した。その結果、1, 3-ジカルボキシアダマンタンの転化率99%で、1, 3-ビス(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタン(収率95%)が生成していた。

淡黄色固体

マスペクトルデータ [M]⁺: 278

IR (cm⁻¹): 1670, 1420, 1170。

【0178】実施例87

実施例84の方法で得られた1, 3-ビス(メトキシカルボニル)アダマンタン 1ミリモルをTHF 30mlに溶解し、これに、ジメチルアミン 0.5ミリモル及び無水塩化アルミニウムAlCl₃ 0.1ミリモルを加え、80℃で6時間反応させた。その結果、1, 3-ビス(メトキシカルボニル)アダマンタンの転化率90%で、1-メトキシカルボニル-3-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタン(収率80%)が得られた。

淡黄色固体

マスペクトルデータ [M]⁺: 265

IR (cm⁻¹): 1670, 1630, 1170。

【0179】実施例88

窒素雰囲気下、実施例73の方法で得られた1-カルボキシ-3-ヒドロキシメチルアダマンタン 10ミリモルをDMF 10mlに溶解し、これに粉末状のN, N'

-カルボジイミダゾール 15ミリモルを一度に添加した。室温で1時間攪拌した後、ジメチルアミン 15ミリモル及びジアザビスクロウンデセン 15ミリモルを添加した。100℃に加熱し、8時間攪拌した。その結果、1-カルボキシ-3-ヒドロキシメチルアダマンタンの転化率99%で、1-ヒドロキシメチル-3-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタン(収率95%)が生成していた。

淡黄色液体

マスペクトルデータ [M]⁺: 237

IR (cm⁻¹): 3310, 1660, 1220。

【0180】実施例89

実施例66の方法で得られた1-アミノ-3-ニトロアダマンタン 10ミリモルをトルエン(100ml)に溶解し、得られた溶液に、ホスゲン 12ミリモルを室温で添加し、6時間攪拌した。その結果、1-アミノ-3-ニトロアダマンタンの転化率99%で、1-イソシアナト-3-ニトロアダマンタン(収率90%)が得られた。

20 淡黄色液体

マスペクトルデータ [M]⁺: 222

IR (cm⁻¹): 2200, 1560, 1330, 750。

【0181】実施例90

1-アミノ-3-ニトロアダマンタンに代えて、1-アミノアダマンタンを用いた以外は、実施例89と同様の操作を行ったところ、1-アミノアダマンタンの転化率99%で、1-イソシアナトアダマンタン(収率90%)が得られた。

30 【0182】淡黄色液体

マスペクトルデータ [M]⁺: 177

IR (cm⁻¹): 3300, 2180, 1270。

【0183】実施例91

1-アミノ-3-ニトロアダマンタンに代えて、実施例65の方法で得られた1, 3-ジアミノアダマンタンを用いた以外は、実施例80と同様の操作を行ったところ、1, 3-ジアミノアダマンタンの転化率90%で、1-イソシアナトアダマンタン(収率80%)が得られた。

40 淡黄色液体

マスペクトルデータ [M]⁺: 192

IR (cm⁻¹): 3310, 2270, 1520, 870。

【0184】実施例92

1-アミノ-3-ニトロアダマンタンに代えて、実施例78の方法で得られた1-アミノ-3-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタンを用いた以外は、実施例89と同様の操作を行ったところ、1-アミノ-3-(N, N-ジメチルカルバモイル)アダマンタンの転化率95%で、1-イソシアナト-3-(N, N-ジメチ

ルカルバモイル) アダマンタン (収率85%) が得られた。

淡黄色液体

マススペクトルデータ $[M]^+$: 248

IR (cm^{-1}) : 2200、1640、1310、750。

【0185】実施例93

1-アミノ-3-ニトロアダマンタンに代えて、実施例78の方法で得られた1-アミノ-3-メトキシカルボニルアダマンタンを用いた以外は、実施例89と同様の操作を行ったところ、1-アミノ-3-メトキシカルボニルアダマンタンの転化率95%で、1-イソシアナト-3-メトキシカルボニルアダマンタン (収率85%) が得られた。

淡黄色液体

マススペクトルデータ $[M]^+$: 235

IR (cm^{-1}) : 2220、1640、1330、770。

【0186】実施例94

アダマンタン 10ミリモル、NHPI 1ミリモル、Co (AA)₂ 0.005ミリモル及び酢酸25mlの混合液に、一酸化窒素 (NO) と一酸化炭素 (CO) と酸素 (O₂) とを、NO : CO : O₂ (モル比) = 10 : 15 : 1の割合で導入し (圧力: 26 kg / cm^2)、100℃で6時間攪拌した。反応生成物を、ガスクロマトグラフィー及びガスマススペクトル装置により分析したところ、1, 3, 5-トリニトロアダマンタン (収率5%)、1-カルボキシ-3, 5-ジニトロアダマンタン (収率5%)、1, 3-ジカルボキシ-5-ニトロアダマンタン (収率1%) 及び1, 3, 5-トリカルボキシアダマンタン (収率1%) が生成していた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

C 0 7 C 233/06

233/58

265/10

271/24

F I

C 0 7 C 233/06

233/58

265/10

271/24

(31) 優先権主張番号 特願平9-353398

(32) 優先日 平9 (1997) 12月22日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)